

Einige Reaktionen des Uranhexachlorids

(Ein Beitrag zur Chemie des Urans in den
Oxidationsstufen V und VI)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Werner Kolitsch
aus Teplitz Schönau/Sudetenland

Marburg/Lahn 1974



Einige Reaktionen des Uranhexachlorids

(Ein Beitrag zur Chemie des Urans in den
Oxidationsstufen V und VI)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Werner Kolitsch
aus Teplitz Schönau/Sudetenland

Marburg/Lahn 1974



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am	<u>25.3.1974</u>
Tag der mündlichen Prüfung am	<u>10.4.1974</u>
Berichterstatter: Prof.Dr.	<u>U.Müller</u>
Mitberichterstatter: Prof.Dr.	<u>D.Babel</u>

Inhalt

Einleitung und Problemstellung	1
Theoretischer Teil	
1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	
1.1 Uranchloride	6
1.2 Chlorazid	8
2. Reaktionen des Uranhexachlorids	9
2.1 Reaktion des UCl_6 mit Chloridionen	9
2.1.1 Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{UCl}_6$	10
2.1.2 Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{UCl}_6$	11
2.1.3 Darstellung von NH_4UCl_6	11
2.2 Reaktion des UCl_6 mit ClN_3	15
2.2.1 Umsetzung des UCl_6 mit ClN_3 in CCl_4	15
2.3 Umsetzung des UCl_6 mit ClN_3 in H_2CCl_2	24
2.3.2 Darstellung des UNCl_3	32
2.4 Umsetzung des UCl_6 mit ClN_3 in 1.2.-Dichloräthan	33
3. Reaktionen des UCl_6 mit den verwendeten Lösungsmitteln	34
4. Spektroskopischer Teil	
4.1 Das Schwingungsspektrum des UCl_6	37
4.2 Das Schwingungsspektrum des ClN_3	43
4.3 Das Schwingungsspektrum des UCl_6^- -Anions	50
4.4 Das Schwingungsspektrum des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ion	55
4.5 Das Schwingungsspektrum des UNCl_3	67
4.6 Das IR-Spektrum des UCl_5N_3 und UCl_4N_6	68
4.7 Das Schwingungsspektrum des $(\text{UCl}_5)_2$	73
5. UV-Spektren des UCl_6 und des UCl_6^- -Anions	78
6. Röntgenstrukturuntersuchungen	
6.1 Röntgenstrukturuntersuchung des Triazido- carbeniumhexachlorouranats	82
6.2 Röntgenstrukturuntersuchung des trikli- nen Uranpentachlorids	89

Experimenteller Teil

1. Arbeitsweise	101
1.1 Darstellung des UCl_6	102
1.2 Darstellung der Hexachlorouranate(V)	105
1.3 Darstellung des $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{UCl}_6$	107
1.4 Darstellung des NH_4UCl_6 aus UCl_6 und ClN_3 in 1.2.-Dichloräthan	108
1.5 Darstellung des UNCl_3	109
1.6 Darstellung des $(\text{UCl}_5)_2$	109
1.7 Darstellung des NH_4UCl_6 aus UCl_6 und ClN_3 in H_2CCl_2	110
1.8 Darstellung des UCl_5N_3 und des UCl_4N_6	111
Zusammenfassung	114
Literaturverzeichnis	116
Lebenslauf	123

Einleitung und Problemstellung

Von der Chemie des Uranhexachlorids ist kaum etwas bekannt. J.J.Katz und E.Rabinowitch berichten 1951 in ihrem Standardwerk "The Chemistry of Uranium, The Element, Its binary and related Compounds"¹⁾, neben physikalisch orientierten Untersuchungen nur, daß Uranhexachlorid luftempfindlich ist und mit H_2O zum Uranylchlorid, UO_2Cl_2 , reagiert.

Ein 1973 erschienenes Lehrbuch über die Actiniden, Comprehensive Inorganic Chemistry²⁾, Vol 5, gibt als bis zu diesem Zeitpunkt bekannt gewordenen Reaktionen die Umsetzungen des Uranhexachlorids mit HF , UF_6 , und H_2O an, wobei UF_5 , UF_4 und $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ entstehen. Nach dem Hinweis auf einen nicht genauer charakterisierten Komplex, der entsteht, wenn man Dipyridil zu einer Lösung von Uranhexachlorid in Tetrachlorkohlenstoff gibt, schließt der zehnzeilige Absatz über die Chemie des Uranhexachlorids mit dem Hinweis, "Little else is known about the chemical behaviour of uranium hexachloride."

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, wie sich Uranhexachlorid gegenüber Chloridionen verhält, und in welcher Weise es mit einem Oxidationsmittel wie Chlorazid reagiert.

Für die erste Fragestellung war mit zwei Reaktions-

möglichkeiten zu rechnen. Entweder es erfolgt Komplexbildung unter Aufweitung der Koordinationsschale nach dem Schema



wie es entsprechend für UF_5 und UCl_5 gefunden wurde, oder Uranhexachlorid hat ein so großes Oxidationspotential, daß es unter Chlorabspaltung zu Uranverbindungen in niedrigere Oxidationsstufen reagiert.

Salze mit den Anionen UF_7^{2-} und UF_8^{3-} wurden von Penne-
man et al.^(3,4,5.) dargestellt. Sie entstehen bei erhöhten Temperaturen im Bombenrohr aus den Fluoriden der Alkali- und Erdalkalielelementen, UF_5 und HF .

Hinweise auf ein UCl_7^{2-} -Anion in SOCl_2 -Lösung und ein Salz der Zusammensetzung $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{UCl}_8$ haben K.W.Bagnall et al.⁽⁶⁾ im System $\text{UCl}_5 \cdot \text{SOCl}_2$, in SOCl_2 mit $(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$ gefunden. Letzteres soll isoliert worden sein. Diese Verbindungen haben gemeinsam, daß das Uran in der Oxidationsstufe V vorliegt. Da der Größenunterschied der Radien von U^{5+} und U^{6+} nicht so groß sein sollte, daß aus sterischen Gründen das Entstehen eines Chlorokomplexes des Uran (VI) von vornherein als unmöglich bezeichnet werden kann, wird die Stabilität eines solchen Komplexes vor allem vom unterschiedlichen Oxidationspotential der beiden Oxidationsstufen abhängig sein.

Bei den Reaktionen mit Chlorazid stand die Frage im Vordergrund, ob ein Chloridazid des Urans darstellbar ist und wenn ja, welche Eigenschaften es aufweist.

Die Reaktionen von Chlorazid mit Übergangselementchloriden -häufig in den höchsten Oxidationsstufen- sind an den verschiedensten Beispielen untersucht worden⁽⁷⁻¹⁰⁾. Dabei wurden zwei Reaktionsarten beobachtet: 1. Substitution eines Chloratoms durch einen Azidliganden und 2. Einführung einer Azidgruppe unter gleichzeitiger Oxidation des Metalls.

Die durch Substitution erhaltenen Übergangsmetallchloridmonoazide entstehen nach folgendem Schema:



Ein Beispiel dafür ist die Darstellung des Titantrichloridmonoazids TiCl_3N_3 ⁽⁹⁾.

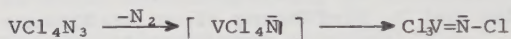
Werden die Übergangsmetallhalogenide nicht in ihrer höchsten Oxidationsstufe eingesetzt, dann entstehen Metallchloridmonoazide nach dem Schema:



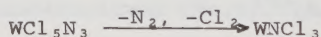
Als Beispiele seien die Darstellungen von Tetrachlorovanadiummonoazid, VCl_4N_3 , aus Vanadiumtetrachlorid VCl_4 und Pentachloromolybdänmonoazid, MoCl_5N_3 , aus Molybdänpentachlorid, MoCl_5 , erwähnt^(9,10).

Einige dieser Übergangsmetallchloridmonoazide, denen das gemeinsame Merkmal zu eigen ist, die höchste Oxi-

tionsstufe des Zentralatoms aufzuweisen, zersetzen sich bei thermischer Beanspruchung, oft unter dem Einfluß von inerten Lösungsmitteln, unter Abspaltung von Stickstoff und zum Teil auch Chlor. So zersetzt sich VCl_4N_3 , indem nur Stickstoff abgespalten wird; das entstandene, instabile Nitren stabilisiert sich durch Chlorwanderung zum verbliebenen Stickstoff und Ausbildung einer Stickstoff-vandindoppelbindung:



MoCl_5N_3 und WCl_5N_3 zersetzen sich unter simultaner Chlor- und Stickstoffabspaltung und bilden Molybdänitridchlorid, MoNCl_3 , und Wolframnitridchlorid, WNCl_3 , in denen definierte Übergangsmetallstickstoffdreifachbindungen vorliegen⁽¹⁰⁾.



Sollte es gelingen, ein Uranpentachloridmonoazid darzustellen und eine simultane Abspaltung von Chlor und Stickstoff zu erzwingen, so wäre ein Weg eröffnet, der zu einem Urannitridchlorid führen sollte, in dem Uran in der Oxidationsstufe VI vorläge. Aus zwei Gründen ist diese Reaktion im Hinblick auf die Chemie des Urans interessant. Einmal ist eine Uranstickstoffmehrfachbindung unbekannt, zum anderen sind bis jetzt nur Verbindungen des Uran (VI) mit den elektronegativsten Elementen Fluor,

Sauerstoff und Chlor bekannt.

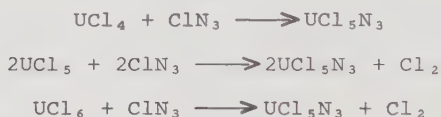
Bei der Durchführung dieser Arbeit erwies es sich als notwendig, auch die Ausgangsverbindungen UCl_6 und ClN_3 näher zu untersuchen, da über deren Eigenschaften bzw. Schwingungsspektren zum Teil nur unzureichende Kenntnisse vorlagen.

II THEORETISCHER TEIL

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

1.1 Uranchloride

Um Chlorokomplexe des Uran(VI) herzustellen, sollte direkt vom Uranhexachlorid ausgegangen werden. Zur Umsetzung mit Chlorazid können im Prinzip die Uranchloride der Oxidationsstufen IV, V und VI herangezogen werden. Formal eignen sich UCl_4 , UCl_5 und UCl_6 dazu, um in einer Reaktion mit Chlorazid das gewünschte Pentachloridmonoazid des Urans zu erhalten:



Von diesen Möglichkeiten ist die erste Reaktion ungeeignet, weil UCl_4 eine unlösliche, polymere Substanz ist.

Der Vergleich des Reaktionsverhaltens von $(\text{MoCl}_5)_2$ und WCl_6 gegenüber Chlorazid zeigt, daß $(\text{MoCl}_5)_2$ leichter und problemloser als WCl_6 reagiert. Das kann als Folgeerscheinung der exakt oktaedrischen Koordination am Wolframatom erklärt werden. Ein so symmetrisches Gebilde sollte gegen Angriffe besser abgeschirmt sein, als koordinativ verzerrte Oktaeder, wie sie im $(\text{MoCl}_5)_2$ zu finden sind.

Unter diesem Gesichtspunkt sollte Uranpentachlorid, welches wie Molybdänpentachlorid aus dimeren Molekülen⁽¹¹⁾, $(\text{UCl}_5)_2$, besteht, die geeignetere Ausgangssubstanz sein. Da in der Literatur berichtet wird, daß $(\text{UCl}_5)_2$ nur sehr schwierig zu handhaben ist - es ist äußerst hygroskopisch⁽¹⁾ - und nur unter Chloratmosphäre längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden kann - $(\text{UCl}_5)_2$ soll bei Zimmertemperatur schon merklich zu UCl_4 und Cl_2 dissoziieren, so daß es immer mit etwas UCl_4 verunreinigt ist⁽¹⁾ - wurde Uranhexachlorid als Ausgangssubstanz gewählt, zumal es sich in Tetrachlorkohlenstoff sehr viel besser als Uranpentachlorid löst⁽¹⁾. Eine vermutete Reaktionsträgheit, hervorgerufen durch die hochsymmetrische Umgebung am Uranatom, wurde dabei in Kauf genommen.

Uranhexachlorid kann auf verschiedene Art und Weise dargestellt werden^(12,13,14), von denen wir uns für eine Kombination verschiedener Verfahren entschlossen. Ein Uranoxid nicht genau bekannter Zusammensetzung wurde mit einem geringen Unterschub von Aktivkohle verrieben. Durch dieses Gemisch wurde bei 380 - 400°C ein CCl_4 -haltiger Chlorstrom geleitet. Das anfallende Produkt wurde 3-4 Mal im Hochvakuum sublimiert. Das Sublimat, tief grün schimmernde Kristalle des Uranhexachlorids, wurde analytisch, UV-spektroskopisch und mit Hilfe Debey - Scherer - Aufnahmen auf Reinheit und Einheitlichkeit

geprüft. Dieser Reaktionsweg wurde gewählt, um in einem Reaktionsschritt ein Uranchloridgemisch zu erhalten, aus dem durch Sublimation Uranhexachlorid in ausreichender Menge gewonnen werden konnte. Andere Darstellungsverfahren benötigen definierte Zwischenstufen⁽¹⁾ - z.B. UCl_4 - um dann durch Weiterchlorierung und anschließender Sublimation zu etwas besseren Ausbeuten zu gelangen.

1.2 Chlorazid

Die Darstellung von Chlorazid wurde nach einem von K. Dehnicke⁽¹⁶⁾ beschriebenen Verfahren durchgeführt, indem ein mit Stickstoff verdünnter Chlorstrom in eine auf 0°C gekühlte, wässrige Natriumazidlösung eingeleitet wurde:



Das in exothermer Reaktion entstandene gasförmige Chlorazid wurde, nachdem es über P_4O_{10} getrocknet worden ist, direkt eingesetzt.

2. Reaktionen des Uranhexachlorids

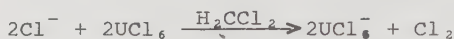
Die Reaktionen wurden in chlorierten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid und 1.2. Dichloräthan durchgeführt, in denen Uranhexachlorid gut löslich ist. Da sich zeigte, daß die Lösungen von UCl_6 in den letzteren zwei nur begrenzt haltbar sind, wurde die Zersetzung dieser Lösungen, genauer untersucht.

2.1 Reaktion des Uranhexachlorids mit Chloridionen

Uranhexachlorid wurde in Methylenchlorid gelöst und mit Tetraphenylarsoniumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid und Ammoniumchlorid umgesetzt. Methylenchlorid wurde als Reaktionsmedium gewählt, weil es so polar ist, daß zu hoffen war, daß die ionischen Chloride, vor allem mit den großvolumigen, organischen Kationen darin löslich sein werden, und weil es von UCl_6 nur langsam angegriffen wird.

Wurden bei den Umsetzungen molare Verhältnisse größer als 1:1 - bezogen auf Uranhexachlorid - gewählt, erhielt man gelbgefärbte Lösungen und gelbe Niederschläge, deren Zusammensetzungen variierten. IR-spektroskopisch waren kaum Unterschiede zu erkennen, wenn die Niederschläge untersucht und miteinander verglichen wurden. Wurde ein Verhältnis von Chloriden zu Uranhexachlorid kleiner als 1:1 eingesetzt, behielten die Reaktionslösungen die

braunviolette Farbe der UCl_6 - Lösung. Die IR-Spektren dieser Reaktionslösungen zeigten, daß UCl_6 im "Überschuß" vorhanden war. Umsetzungen mit äquimolaren Mengen der Reaktionspartner führten zu Hexachlorouranaten(V), d.h. Uranhexachlorid hatte oxidativ mit den Chloridionen reagiert. In der fünfwertigen Oxidationsstufe wurde es als Hexachloroanion stabilisiert. Bei dieser Reaktion wurde Chlor frei, welches als solches identifiziert werden konnte:



Die mit einem "Überschuß" an Chloridsalz erhaltenen Produkte enthielten dieses und die komplexen Salze als Gemisch, das nicht ohne größeren Aufwand zu trennen war. In allen Fällen zeigte sich, daß unabhängig von den eingesetzten Mengen, Cl^- und UCl_6 immer nur im Molverhältnis 1:1 miteinander reagieren. Chlorokomplexe von sechswertigem Uran wurden nie erhalten; Komplexbildung ist nur möglich, wenn das Uran reduziert wird. Die Koordinationszahl sechs wird dabei nie überschritten.

2.1.1 Darstellung von Tetraphenylarsoniumhexachlorouranat

Wurden äquimolare Mengen von Uranhexachlorid und Tetraphenylarsoniumchlorid verrieben, begann die Reaktion schon im festen Zustand. Wurde Methylenchlorid zugefügt, bildete

sich unter Aufschäumen (Chlorentwicklung) in exothermer Reaktion das Tetraphenylarsoniumhexachlorouranat, das sich aus der tiefgelb gefärbten Lösung mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff in gut kristalliner Form ausfällen ließ.

2.1.2 Darstellung von Tetramethylammoniumhexachlorouranat.

"Äquimolare Mengen von Tetramethylammoniumchlorid und Uranhexachlorid reagierten in Methylenchlorid weniger lebhaft. Im Verlaufe von ca. 15 Min. war die Reaktion beendet. Es wurde eine tiefgelbe Lösung mit gelbem Niederschlag erhalten. Nach Abfritten des Bodenkörpers, pulverigem $(\text{Me}_4\text{N})[\text{UCl}_6]$, ließ sich aus dem Filtrat mit Tetrachlorkohlenstoff weiteres gut kristallines Tetramethylammoniumhexachlorouranat ausfällen. Der Tetramethylammoniumkomplex ist schlechter in Methylenchlorid löslich als der Tetraphenylarsoniumkomplex.

2.1.3 Darstellung des Ammoniumhexachlorouranats.

Uranhexachlorid reagiert mit Ammoniumchlorid in Methylenchlorid nur sehr langsam. Nach dreiwöchigem Rühren ist die Reaktion immer noch nicht vollständig. Wird aber das entstandene gelbe Pulver isoliert, dann zeigen

die Analysen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, daß sich das Ammoniumhexachlorouranat gebildet hat, das in Methylenchlorid vollständig unlöslich ist.

Die in diesen Versuchen beobachteten, unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich zwanglos durch das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der eingesetzten Chloride in Methylenchlorid erklären. Die mit geringerer Gitterenergie reagieren schneller, während solche mit hoher Gitterenergie und geringer Löslichkeit in H_2CCl_2 sehr langsam reagieren.

Komplexe mit dem Hexachlorouranat(V)-Anion sind schon seit längerem bekannt. Sie wurden auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Die von J.R.Ryan⁽¹⁷⁾ gewählte Methode geht von den Hexachlorouranaten(IV) aus, die mit Chlor bei 80 - 90°C in Nitromethan als Lösungsmittel zu den Hexachlorouranaten (V) oxidiert werden.



Die Isolation, das heißt die Trennung des Hexachlorouranates (V) vom bei dieser Reaktion entstandenen Chlorid und der nicht umgesetzten Ausgangssubstanz, dem Hexachlorouranat (IV), bereitet oft größere Schwierigkeiten. Werden die Komplexe mit großen organischen Kationen umgesetzt, so lösen sich meistens alle drei im

Gleichgewicht befindlichen Substanzen in Nitromethan. Die Komplexe mit den Alkali- bzw. den Erdalkalimetallen als Kationen lösen sich alle gleichermaßen schlecht in Nitromethan. Durch fraktionierte Kristallisation und fraktionierte Fällung lassen sich die Hexachlorouranate(V) nur mühselig abtrennen. Eine ältere Methode stammt von K.W.Bagnall et al ⁽¹⁸⁾. Sie setzten UCl_5 in Thionylchlorid mit Erdalkali- und Alkalichloriden und den ionischen Chloriden mit organischen Kationen um. Werden in Thionylchlorid unlösliche Chloride eingesetzt, wird durch Zugabe von Jod eine gewisse Löslichkeit bewirkt. Uranpentachlorid ist in Thionylchlorid beständig und bildet mit einem Lösungsmittelmolekül ein beständiges Addukt⁽¹⁹⁾. In einer Substitutionsreaktion entsteht das Hexachlorouranat(V).



Die meisten Hexachlorouranate(V) sind in Thionylchlorid löslich und werden anschließend mit CS_2 ausgefällt.

Die hier beschriebene Methode der Reduktion des UCl_6 bildet die dritte Möglichkeit, zu den Hexachlorokomplexen des Uran (V) zu gelangen. Der Vergleich mit den beiden anderen Methoden zeigt, daß die Darstellung der Ausgangsprodukte in allen Fällen gleich aufwendig ist. Bei der von J.R.Ryan angewandten Methode ist die Isolation des

Hexachlorouranats (V) mit großem Aufwand verbunden. Die Substitutionsreaktion in Thionylchlorid ist immer anwendbar, nur erscheint die Handhabung von Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid als Lösungsmittel einfacher zu sein. Die Umsetzung des Uranhexachlorids mit in Methylenchlorid nur wenig löslichen Chloriden verläuft quantitativ. Neben den leicht isolierbaren Hexachlorouranaten (V), entsteht nur noch Chlor, das entweicht und nicht stört.

2.2 Reaktion des UCl_6 mit ClN_3

Uranhexachlorid wurde mit Chlorazid in CCl_4 , H_2CCl_2 und 1.2 - Dichloräthan umgesetzt.

2.2.1 Umsetzung des UCl_6 mit ClN_3 in CCl_4

Leitet man in eine Lösung von Uranhexachlorid in Tetrachlorkohlenstoff gasförmiges Chlorazid, das mit Stickstoff verdünnt ist, ein, so tritt unter langsamer Verfärbung eine Reaktion ein. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Wird etwas mehr als die dreifache molare Menge von Chlorazid -bezogen auf 1 Mol UCl_6 -eingesetzt, verläuft die Reaktion quantitativ und die Reaktionslösung wird im Verlaufe von 10 Std. farblos. Unterbricht man die Reaktion vorher, läßt sich aus der dunkelbraun gefärbten Reaktionslösung unumgesetztes Uranhexachlorid wiedergewinnen. Der größere Teil des gelben Niederschlages löst sich in Methylenchlorid und läßt sich mit CCl_4 in kristalliner Form wieder ausfällen. Die so isolierbare Verbindung hat die Zusammensetzung $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{UCl}_6$.

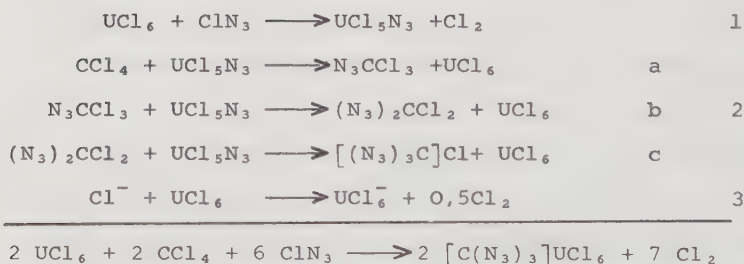
Triazidocarbeniumhexachlorouranat (V) ist der zweite Vertreter einer Gruppe von Verbindungen, in der das Triazidocarbeniumkation vorliegt. 1966 berichteten U.Müller und K.Dehnicke⁽²⁰⁾, daß beim Auflösen von Antimontetrachloridazid in Tetrachlorkohlenstoff und anschließendem Kochen unter Rückfluß Triazidocarbeniumhexachloroanti -

monat isoliert werden konnte. Antimontetrachloridmono-
azid hatte mit dem Lösungsmittel reagiert:



Die Reaktion von Uranhexachlorid in Tetrachlorkohlen-
stoff zeigt eine verblüffende "Ähnlichkeit mit dieser
Reaktion. Der einzige Unterschied liegt darin, daß bei
der Reaktion Uran in der Oxidationsstufe VI eingesetzt
wird, im Reaktionsprodukt in der Oxidationsstufe V vor-
liegt und daß primär entstehendes Uranchloridazid nicht
isoliert wurde.

Die Reaktion scheint nach folgendem Schema abzulaufen:



Im ersten Schritt dieses Reaktionsverlaufs reagiert
Uranhexachlorid mit Chlorazid, wobei ein Uranazid ent-
steht. Abb. 1 zeigt IR-Aufnahmen der Reaktionslösung.
Nach 2 Std. wurde mit dem Einleiten des ClN_3 aufgehört.
24 Std. später wurde das letzte Spektrum aufgenommen.

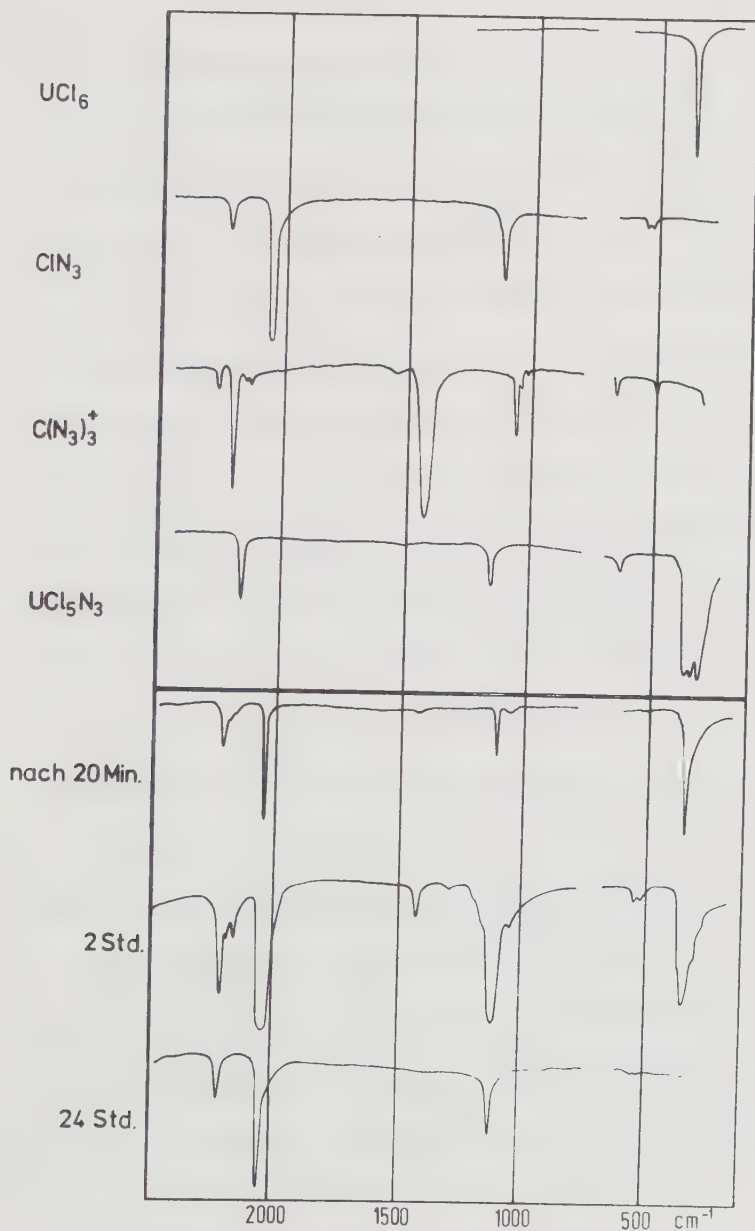
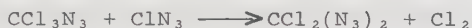


Abb.1 IR-Spektren von UCl_6 , ClN_3 , $\text{C(N}_3)_3^+$, UCl_5N_3 und der Reaktionslösung von $\text{UCl}_6 + \text{ClN}_3$ in CCl_4 .

Nach welchem Schema die Reaktion zwischen Chlorazid und Metallhalogeniden abläuft, wurde erst in jüngster Zeit diskutiert⁽⁸⁾. Deshalb soll auf diese Diskussion verzichtet werden. Untersuchungen zeigten, daß Chlorazid nicht mit Tetrachlorkohlenstoff reagiert, in dem es gut löslich ist. Die IR-Spektren, die während der Reaktion aufgenommen wurden, wiesen neben den Absorptionen des Chlorazids noch bei 2175 cm^{-1} eine mittelstarke Bande auf, die der asymmetrischen Azidschwingung des Uranpentachloridazid zugeordnet wird, und die sehr intensive Uranchlorschwingung des UCl_6 bei 350 cm^{-1} , die im Gegensatz zu der Bandenform, die aus einer reinen $\text{UCl}_6/\text{CCl}_4$ Lösung erhalten wurde, breiter und mit zwei Schultern bei 360 cm^{-1} und 330 cm^{-1} deutlich konturiert war. Nach Beendigung der Reaktion waren diese Banden verschwunden. Die Weiterreaktion, nämlich der Austausch der Azidgruppen gegen die Chloratome des Lösungsmittelmoleküls muß man sich aus drei aufeinander folgenden Teilschritten zusammengesetzt denken. Der Schritt 2a ist in dieser Phase der geschwindigkeitsbestimmende. Das ist pausibel, denn um ein so symmetrisches Teilchen, wie das Tetrachlorkohlenstoffmolekül zu einer Reaktion zu zwingen, bedarf es einer höheren Aktivierungs-Energie, als es die unsymmetrischen, stark polaren Verbindungen der Zwischenschritte - $\text{Cl}_2\text{C}(\text{N}_3)_2$ bzw. Cl_3CN_3 - benötigen.

Da spektroskopisch kein Hinweis auf die weiteren Zwischenstufen gefunden wird, muß angenommen werden, daß die Weiterreaktion 2b und 2c mit hoher Geschwindigkeit verläuft. Hier ist auch nicht mehr auszuschließen, daß das Chlorazid wieder direkt ins Reaktionsgeschehen eingreift und mit dem Trichlorazidmethan direkt reagiert.



Ein Hinweis für das Eingreifen des ClN_3 in das Reaktionsgeschehen ist darin zu sehen, daß bald nach Beginn der Reaktion Triazidocarbeniumhexachlorouranat ausfällt. In der Reaktionslösung sind nur geringe Mengen des UCl_5N_3 nachweisbar, während Chlorazid in hohem "Überschuß" in der Reaktionslösung vorliegt.

Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt während der Reaktion bei 2200 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} und 1075 cm^{-1} die charakteristischen Banden des Triazidocarbeniumkations, (vgl. Abschn.44), obwohl das Triazidocarbeniumhexachlorouranat in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist. Das wird als Hinweis gewertet, daß als nicht fassbare Zwischenstufe das Triazidochlormethan vorhanden ist. In ihm sollten weitgehend ionische Verhältnisse vorliegen, so daß es besser als Triazidocarbeniumchlorid zu bezeichnen ist, was die Betrachtung der beiden Komplexe $[\text{C}(\text{N}_3)_3][\text{UCl}_6]$ und

$[\text{C}(\text{N}_3)_3][\text{SbCl}_6]$ sowie das Verhalten des Uranhexachlorids gegenüber ionischen Chloriden nahegelegt. In den beiden Komplexen liegt ein durch Resonanz stabilisiertes Kation vor, und der letzte Reaktionsschritt der Umsetzung ist nur in Analogie zu den 3.1. formulierten Reaktionen von Cl^- mit UCl_6 zu diskutieren. Erst hier ändert sich die Oxidationsstufe des Urans von sechs nach fünf. Das Übertragen der Azidgruppe auf ein Tetrachlorkohlenstoffmolekül erfolgt ohne Wechsel der Oxidationsstufe im Uran, wie es im mittleren Teil des Reaktionsschemas (2) angegeben ist. UV-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung während der Reaktion ergaben keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Uran in der Oxidationsstufe V. Es wird allein das UV-Spektrum des UCl_6 erhalten (siehe spektroskopischer Teil).

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der gesamten Reaktion ist die Bildung des Uranpentachloridmonoazids anzusehen. IR-spektroskopisch nachgewiesen, liegt Chlorazid während der ganzen Reaktionsdauer in hoher Konzentration neben dem Uranhexachlorid in Tetrachlorkohlenstoff gelöst vor. Dies läßt sich einfach erklären. Die Reaktion symmetrischer Moleküle, die keine Koordinationslücken am Zentralatom aufweisen, wie es bei regelmäßigen Oktaedern der Fall ist, mit Chlorazid erscheint allgemein sehr langsam zu verlaufen, was der Vergleich der Reaktionen vom Chlorazid mit Molybdänpentachlorid und Wolframhexachlorid

nahelegt.⁽²¹⁾ Hier reagiert Wolframhexachlorid viel langsamer zum Pentachloridazid als Molybdänpentachlorid zum Pentachloridazid. Ist erst einmal das Uranpentachloridazid entstanden, reagiert es relativ schnell weiter, wodurch die geringe Konzentration in der Reaktionslösung erklärbar ist.

Der in anderen Fällen⁽²¹⁾ eingeschlagene Weg, daß sich Metallchloridazide durch Abspaltung von Cl_2 und N_2 zu den Nitridchloriden zersetzten, scheint nicht bevorzugt zu werden, ist aber immerhin möglich (vgl. Abschn. 2.3.2). Uranpentachloridazid unterscheidet sich von Molybdänpentachloridazid und Wolframpentachloridazid im wesentlichen nur durch das höhere Oxidationspotential. Ansonsten haben die Metallatome vergleichbare Radien, so daß bei allen dreien vergleichbare sterische Verhältnisse vorliegen. Auch das Vorhandensein nicht besetzter f-Orbitale, die bei den Actiniden im Gegensatz zu den Lanthaniden Einfluß auf die Bindungen haben sollen, scheinen eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen. Ist Uranhexachlorid schon recht reaktionsfähig und kann nicht mit CCl_4 reagieren, so ist UCl_5N_3 noch reaktionsfähiger. Chlorazid ist selber ein starkes Oxidationsmittel, welches dafür sorgt, daß Uran immer in der Oxidationsstufe (VI) vorliegt. Eine Stabilisierung durch Reduktion ist in dieser Phase nicht möglich. Den einzigen Ausweg, wieder in einen thermodynamisch

stabileren Zustand zu gelangen, bietet die Chlorid - Azid - Substitution, die dem Uran(VI) die symmetrische und deshalb stabilere Umgebung wiedergibt. Warum die Nitridbildung nicht stattfindet, ist nur schwer erklärbar.

Triazidocarbeniumhexachlorouranat ist eine tief - gelbgefärbte Substanz, die auf Schlag und beim schnellen Erhitzen heftig explodiert. Selbst beim Handhaben mit einem Kunststoffspatel traten Explosionen auf. In Methylenchlorid gelöst, läßt sich Triazidocarbenium - hexachlorouranat gefahrlos handhaben. Gegen Feuchtigkeit sind die Kristalle und Lösungen sehr empfindlich. Es tritt Hydrolyse ein, wobei unter Disproportionierung in Uran(VI) und Uran(IV) gelb und grün gefärbte Verbindungen entstehen, die im IR-Spektrum die charakteristischen Uran-Sauerstoff-Bandenlagen bei $\text{ca. } 935\text{cm}^{-1}$ und 900 cm^{-1} aufweisen. Versuche, den hydrolytischen Verlauf aufzuklären, zeigten, daß die Reaktion mit Wasser immer am Hexachlorouranatanion beginnt. Das Kation reagiert erst bei einem merklichen "Überschuß an Wasser, wobei unter anderem die Stickstoffwasser - stoffsäure entsteht.

In kristalliner Form tritt zwischen dem Triazido - carbeniumhexachlorouranat und Sauerstoff keine sichtbare Reaktion ein. Leitet man aber über Phosphorpentoxid getrockneten Sauerstoff durch eine Lösung von

Triazidocarbeniumhexachlorourant in Methylenchlorid, fällt eine blaßgelbe Substanz an, die die ungefähre analytische Zusammensetzung $[\text{C}(\text{N}_3)_3]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_3]_2$ aufweist. Das IR-Spektrum zeigt für die Uransauerstoffschwingung die recht hohe Bandenlage von 950 cm^{-1} an. Die Uranchlorschwingung absorbiert bei 248 cm^{-1} .

Die analytische Untersuchung des bei der Reaktion entstandenen, in Methylenchlorid unlöslichen, gelben Rückstandes wies eine von Reaktion zu Reaktion gering variierende Zusammensetzung auf. Die Hydrolyseempfindlichkeit, die Reaktionsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln wie SO_2 oder Acrylnitril und die Unlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Benzol machten es unmöglich, aus dem Rückstand eine definierte Verbindung zu isolieren. Obwohl immer unter strengstem Luftausschluß gearbeitet wurde, zeigte das IR-Spektrum bei 970 cm^{-1} eine sehr intensive Bande, die nur durch eine Uran-Stickstoff-Schwingung erklärbar ist. Für eine Uransauerstoffschwingung liegt sie zu hoch. Ansonsten ist nur noch das IR-Spektrum des Triazidocarbeniumkations nachweisbar, was vermuten läßt, daß komplexe Verbindungen des gesuchten Urannitridchlorid vorliegen, so wie sie von Molybdännitridchlorid und Wolframnitridchlorid dargestellt wurden⁽⁷⁶⁾. Es sollte sich dann um Komplexe der Zusammensetzung

$[\text{C}(\text{N}_3)_3][\text{UNCl}_4]$ und $[\text{C}(\text{N}_3)_3]_2[\text{UNCl}_5]$ handeln.

Um aber doch noch zum Urannitridchlorid zu gelangen, wurde versucht die Reaktion in einem polaren Lösungsmittel durchzuführen, in der Hoffnung, daß hier das Uranpentachloridmonoazid stabiler ist und sich anreichern läßt, so daß man es dann durch Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels zersetzen kann.

2.3 Umsetzungen des Uranhexachlorid mit Chlor - azid in Methylenchlorid

Wurde in eine tiefbraune Lösung von Uranhexachlorid in Methylenchlorid ein mit Stickstoff verdünnter und über Phosphorpentoxid getrockneter Gasstrom von Chlorazid eingeleitet, hellte sich die Reaktionslösung auf, wenn etwa die fünffache Menge von Chlorazid bezogen auf Uranhexachlorid rasch zur Umsetzung gebracht worden war. Es ließ sich dann in sehr schlechter Ausbeute eine fast schwarz erscheinende, äußerst luftempfindliche Substanz isolieren, die auf Schlag und Hitzeeinwirkung heftig explodierte. Die Hydrolyse an der Luft war ebenfalls oft mit Explosionen verbunden. Die analytische Untersuchung wies auf ein Gemisch von Uranpentachloridazid und Urantetrachloriddiazid hin. Das IR-Spektrum, welches später diskutiert

wird, zeigt zwei verschiedene Azidgruppierungen, deren Intensitäten in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis der beiden Azide variierten. Uranhexachlorid hatte wie erwartet mit Chlorazid zum Uranpentachloridazid und dann in rascher Reaktion in Anwesenheit eines Überschusses von Chlorazid zum Urantetrachloriddiazid reagiert. Die Reaktionslösung wurde weiter nicht untersucht.

Wurde in die Uranhexachlorid-Methylenchloridlösung ein Chlorazid-Stickstoffgasstrom eingeleitet, bis etwa äquimolare Mengen der Reaktionspartner vorlagen, dann erhielt man eine braungelbliche Lösung, aus der sich durch Abdampfen des Lösungsmittels ein dunkel gefärbter Niederschlag erhalten ließ, der sich als Kruste an der Glaswand des Reaktionskolbens abschied. Das IR-Spektrum zeigte im Bereich um 2000 cm^{-1} keine charakteristischen Banden, während bei 350 cm^{-1} die Uranchlorschwingung auf unumgesetztes Uranhexachlorid wies.

Ließ man aber eine so hergestellte Reaktionslösung stehen, dann bildeten sich nach einigen Tagen tief orange gefärbte Kristalle, deren analytische und schwingungsspektroskopische Untersuchung die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)[\text{UCl}_6]$ ergab. Nach weiteren zwei Wochen ließ sich eine kristalline Kruste isolieren, deren analytische Zusammensetzung Uranpentachlorid ergab.

Um genauere Angaben über den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde einer analog präparierten Reaktionslösung Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, in der Hoffnung entstandenes, vielleicht angereichertes Uranpentachloridazid durch das unpolare Lösungsmittel zur Zersetzung zwingen zu können, oder aber das Triazidocarbeniumhexachlorouranat erhalten zu können. Auch hier wurde wieder $(\text{NH}_4)[\text{UCl}_6]$ und dieses Mal gut auskristallisiertes Uranpentachlorid erhalten. Auch das in der Reaktion zwischen Uranhexachlorid und Chlorazid in Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Triazidocarbeniumhexachlorouranat wurde nicht nachgewiesen. Das auf diesem Weg entstandene Uranpentachlorid wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht, worauf später zurückgekommen wird.

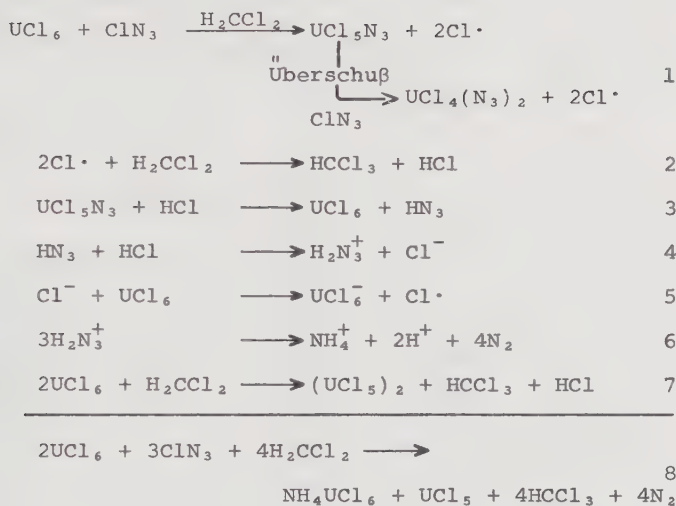
Analog der Umsetzung in Tetrachlorkohlenstoff muß als erster Schritt der Umsetzung des Chlorazids mit Uranhexachlorid in Methylenchlorid die Bildung des Uranpentachloridazid angesehen werden. Leitet man schnell einen sehr großen "Überschuß an Chlorazid in die Reaktionslösung, dann läßt es sich im Gemisch mit dem im nächsten Schritt entstehenden Diazid isolieren. Die Analysenergebnisse zeigen, daß immer der Anteil des Diazids überwiegt, was darauf schließen läßt, daß die Reaktion des Monoazids mit dem Chlorazid zum Diazid schneller verläuft, als die Bildung des Monoazids.

Zu einem entsprechenden Ergebnis kam auch Strähle⁽²¹⁾, als er die selben Reaktionen am Molybdän studierte. Er wies darauf hin, daß bei der Umsetzung vom Molybdänpentachlorid mit Chlorazid in Tetrachlorkohlenstoff leicht ein sehr explosives Molybdäntetrachloriddiazid zu erhalten war, aber alle Versuche, das Monoazid in Substanz zu erhalten, an guter Löslichkeit, an rascher Zersetzung und infolge des explosiven Charakters scheiterten.

Leitet man aber Chlorazid langsam in die Reaktionslösung ein, bildet sich nur das Monoazid. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung während der Reaktion, zeigten nacheinander im Bereich der asymmetrischen Azidschwingung eine ganze Reihe von Banden, die zu Beginn der Reaktion als die des Chlorazids zugeordnet werden konnten. Bald darauf ließ sich das UCl_5N_3 erkennen und dann tauchte die Azidschwingung der Stickstoffwasserstoffsäure auf. Die schnelle Intensitätszunahme ließ erkennen, daß sie bald im großen "Überschuß vorlag. Das Auftauchen der Stickstoffwasserstoffsäure in der Reaktionslösung ist nur unter der Annahme erklärbar, daß das Lösungsmittel in die Reaktion eingreift. Das UV-Spektrum der Reaktionslösung gibt keinen Hinweis auf die Oxidationsstufe +5 im Uran, solange Chlorazid anwesend ist. Deshalb erscheint ein Reaktionsweg wahrscheinlich, bei dem das Lösungsmittel

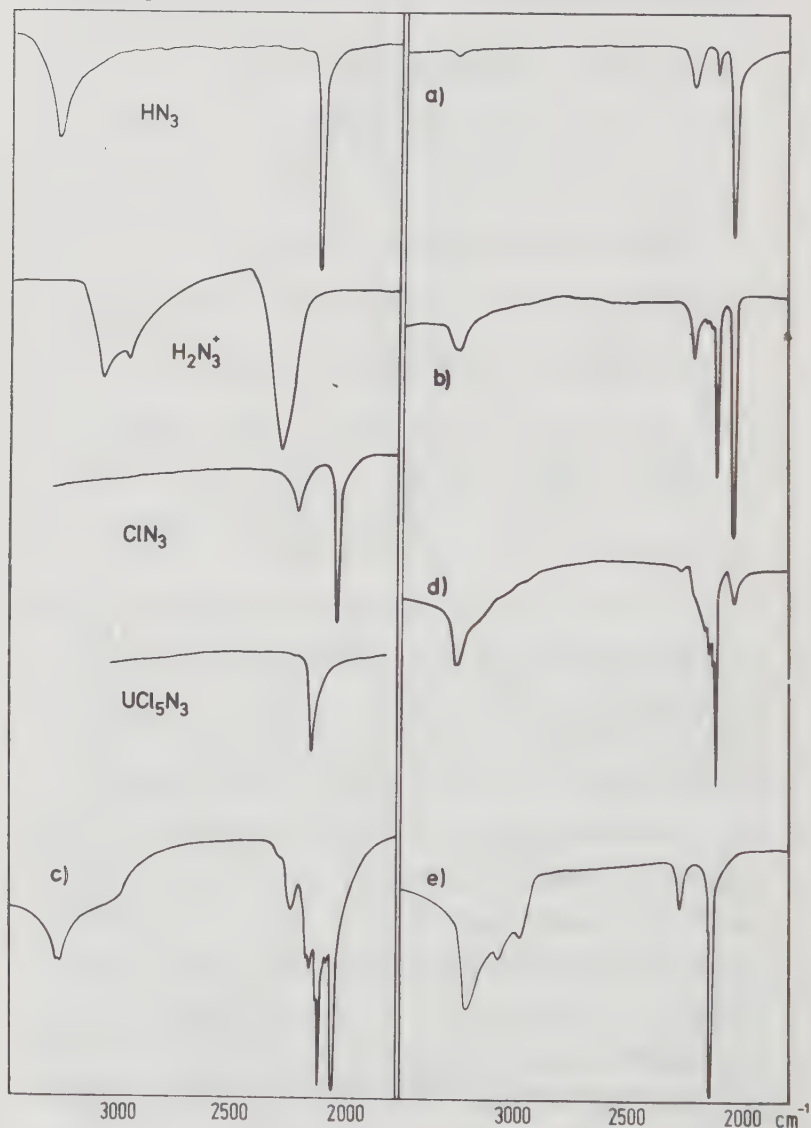
von naszierendem Chlor chloriert wird. Dabei entsteht Chlorwasserstoff, der anschließend mit Uranpentachloridazid reagiert, wobei die Stickstoffwasserstoffsäure entsteht. Als Chlorierungsprodukt von H_2CCl_2 konnte HCCl_3 gaschromatographisch nachgewiesen werden. Ist alles eingesetzte Chlorazid verbraucht, Uranpentachloridazid durch Umsetzung mit HCl verschwunden, wird die schwache Stickstoffwasserstoffsäure von der stärkeren HCl protoniert und es entsteht Aminodiazoniumchlorid (H_2N_3) Cl . Mit dieser ionischen Chlorverbindung kann Uranhexachlorid unter Wechsel der Oxidationsstufe und Oxidatidation des Chlorids zum Chlor reagieren, so wie es bei den Umsetzungen in 3.1. und 3.2. analog beobachtet und formuliert ist. Es entsteht als Zwischenstufe Aminodiazoniumhexachlorouranat(V), eine Verbindung, die als Analogon zum von A.Schmidt dargestellten und isolierten $(\text{H}_2\text{N}_3)[\text{SbCl}_6]^{(22)}$ gesehen werden muß. Aminodiazoniumhexachlorouranat zersetzt sich schließlich zu Ammoniumhexachlorouranat und Stickstoff. Außer Ammoniumhexachlorouranat läßt sich nach mehreren Wochen Uranpentachlorid als Hauptprodukt aus der Reaktionslösung isolieren. Es entsteht durch direkte Reaktion des UCl_6 mit dem Lösungsmittel (siehe Absch.3). Daher stellt eine Zusammenfassung der sieben Gleichungen der folgenden Aufstellung zu der Bruttogleichung(8) eine Schematisierung dar, welche die tatsächliche Stöchiometrie nur nä-

herungsweise wiedergibt.



Aus verschiedenen Gründen muß aber angenommen werden, daß die Reaktion über einen sehr nahe verwandten Weg abläuft. Uranpentachloridmonoazid ist während der Reaktion nie in nennenswerter Konzentration nachgewiesen worden. Es reagiert schnell weiter, wobei die Stickstoffwasserstoffsäure entsteht. Die Bildung des Aminodiazoniumhexachlorouranats wurde unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen immer als ein recht später und langsamer Reaktionsschritt bemerkt (siehe dagegen die Umsetzung in 1.2.-Dichloräthan). Die anschließende Bildung des Ammoniumhexachlorouranats war erst nach ein bis zwei Tagen erkennbar, wenn sich die Kristalle abschieden.

Abb.2 IR-Spektren von HN_3 , H_2N_3^+ , ClN_3 , UCl_5N_3 und der Reaktionslösung des $\text{UCl}_6 + \text{ClN}_3$ in H_2CCl_2 (Bereich: $3500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$)



a) nach 15 Min. ClN_3 -Einleitens b) nach 45 Min. c) nach 2 Std. und Abbruch des ClN_3 -Einleitens. d) 60 Min. nach Abbruch der Reaktions e) 2 Tage nach Abbruch der Reaktion

Die Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure zum Ammoniumchlorid in Anwesenheit von Chlorwasserstoff unter Abspaltung von Stickstoff wurde schon um die Jahrhundertwende von Dennis und Isham⁽²³⁾ sowie Curtius und Rissom^{24,25)} untersucht:



Diese Reaktion verläuft langsam und ist nicht vollständig. Auch hier ist die Protonierung der Stickstoffwasserstoffsäure als erster Schritt der Reaktion anzusehen. Das aus Stickstoffwasserstoffsäure, Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid darstellbare Aminodiazoniumhexachloroantimonat zersetzt sich ebenfalls und liefert mit Methylenchlorid das entsprechende Ammoniumhexachloroantimonat⁽²⁶⁾.

Die geforderte Zwischenstufe, das Entstehen des Aminodiazoniumkations, konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (siehe Abb. 2). Tabelle 1 gibt die in der Reaktionslösung gefundenen Frequenzen im Vergleich zu denen, die die Literatur berichtet, an. Sie werden mit den charakteristischen Frequenzen des Ammoniaks und der Stickstoffwasserstoffsäure verglichen. Die geringfügigen Verschiebungen der Frequenzen im N-H-Schwingungsbereich um 3000 cm^{-1} lassen sich zwanglos durch den Hinweis erklären, daß es sich hier um Lösungsmittelspektren handelt und nicht um Untersuchungen in der Gasphase oder von

Festkörpern.

Tabelle 1

Zuordnung	(H ₂ N ₃) (22) [SbCl ₆] cm ⁻¹	(H ₂ N ₃) [UCl ₆] cm ⁻¹	NH ₃ ⁽²⁷⁾ Gas cm ⁻¹	HN ₃ ⁽²⁷⁾ Gas cm ⁻¹	HN ₃ Lsg. cm ⁻¹
ν_{as} N-H	3080	3050	3443	3336	3270
ν_{sym} N-H	2970	2980	3337		
ν_{as} N ₃	2290	2290		2140	2140
δ N-H	1522	1545	1626	1150	1155
ν_{sym} N ₃	*	*		1274	

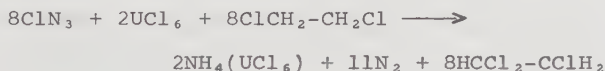
* konnte nicht gefunden werden.

2.3.2 Darstellung des Urannitridchlorid

Wurde in eine Lösung von UCl₆ in Methylenchlorid ein Chlorazid-Stickstoff-Gasstrom eingeleitet, bis etwa äquimolare Mengen zur Umsetzung gebracht worden waren, und wurde dann gleich -bevor noch die oben beschriebene Reaktion zum Tragen kam- n-Hexan zugegeben, so konnte ein gelber Niederschlag ausgefällt werden. Die analytische und schwingungsspektroskopische Untersuchung ergab, daß hier das langgesuchte Urannitridchlorid UNCl₃ vorliegen mußte. Es wurde aber nie ganz rein erhalten und war immer mit geringen Mengen von NH₄[UCl₆] verunreinigt, wie die IR-Spektren zeigten. Hinweise über den Reaktionsverlauf konnten nicht gefunden werden.

2.4 Umsetzungen des Uranhexachlorids mit Chlorazid in 1.2.-Dichloräthan

Läßt man Uranhexachlorid in 1.2.-Dichloräthan gelöst mit Chlorazid bei 80°C reagieren, dann entfärbt sich die Reaktionslösung, wenn etwas mehr als die vierfache molare Menge an Chlorazid eingesetzt worden ist. Während der Reaktion fällt pulveriges Ammoniumhexachlorouranat als gelber Niederschlag an, das sich in schneller Reaktion gebildet hat. Wieweit dabei das Lösungsmittel chloriert wird, ist nicht untersucht worden. Zur Aufstellung der Reaktionsgleichung wird angenommen, daß Trichloräthan entsteht (in Analogie zur Umsetzung in H_2CCl_2 wird das Lösungsmittel mit einem Chloratom oxidiert).



Der Verlauf der Reaktion wird analog zu dem in 2.3 beschrieben angenommen. Die Reaktion verläuft in ihren ersten Schritten so schnell, daß in der Reaktionslösung während der Reaktion keine höheren Konzentrationen von Chlorazid nachgewiesen werden konnten, wie es bei der Umsetzung in Methylenchlorid der Fall war. Es scheint, daß Chlorazid bei diesen Reaktionsbedingungen das Lösungsmittel direkt chloriert, wobei die Stickstoffwasserstoffsäure entsteht. Zudem ist anzunehmen, daß durch

die höhere Temperatur -Siedetemperatur des 1.2.-Dichloräthan- die Reaktion sehr beschleunigt wird.

3. Reaktionen des Uranhexachlorids mit Lösungsmitteln

Die Umsetzungen von Uranhexachlorid mit ClN_3 in Methylenchlorid zeigten, daß nach sehr langer Reaktionszeit immer auch noch Uranpentachlorid aus der Lösung anfiel. Deshalb wurde untersucht, ob und wie Uranhexachlorid mit den benutzten Lösungsmitteln reagiert.

3.1 Uranhexachlorid in Tetrachlorkohlenstoff

In Tetrachlorkohlenstoff ist Uranhexachlorid, wie in der Literatur⁽¹⁾ schon beschrieben, über längere Zeit hin (Beobachtungszeit: 8 Wochen) bei Zimmertemperatur stabil. Daraus folgt, daß Uranhexachlorid, wenn es monomer vorliegt, nicht spontan unter Chlorabspaltung in eine niedrigere Oxidationsstufe übergeht. Ob Uranhexachlorid bei längerem Kochen in CCl_4 auch beständig ist, wurde nicht untersucht. Bei Einstrahlung von Laserlicht tritt Zersetzung ein (siehe Abschn. 4.1)

3.2 Uranhexachlorid in Methylenchlorid

Löst man Uranhexachlorid in Methylenchlorid, dann beginnt nach 3-4 Wochen Uranpentachlorid auszufallen. Die anfänglich rotbraune Lösung hat sich nach gelb - braun verfärbt. Die gaschromatographische Untersuchung des Lösungsmittel zeigt, daß dabei Chloroform entstanden ist. Es ist als sicher anzunehmen, daß UCl_6 nicht von alleine zerfällt. Deshalb muß das Lösungsmittel Methylenchlorid reduzierend reagiert haben.



Methylenchlorid selbst wird chloriert. Daß das entstandene Chloroform, nicht zum Tetrachlorkohlenstoff weiterchloriert wird, ist durch dessen geringe Konzentration in Methylenchlorid zu erklären. Das entstandene Uranpentachlorid fällt zum größten Teil als Pulver an. Wird dagegen $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{CCl}_2$ (1:1) als Reaktionsmedium verwendet, lassen sich gut ausgebildete Kristalle des $(\text{UCl}_5)_2$ erhalten.

3.3 Uranhexachlorid in 1.2-Dichloräthan

Uranhexachlorid löst sich in 1.2-Dichloräthan sehr gut. Innerhalb einer Woche fällt aus einer solchen Lösung dunkelbraunes amorphes Uranpentachlorid aus. Das

Lösungsmittel hat Uranhexachlorid reduziert. Auf welcher Stufe die Chlorierung stehen bleibt, wurde nicht untersucht. In Analogie zur Reduktion mit Methylenchlorid ist zu vermuten, daß 1.1.2-Trichloräthan entsteht.

Diese Untersuchungen zeigen, daß Uranhexachlorid, wie des öfteren angedeutet, ein sehr starkes Oxidations- und Chlorierungsmittel ist. Erwähnenswert ist, daß die Reduktion bei der Oxidationsstufe V aufhört. Bei der recht langsamen Reaktion ist das verständlich, da das entstehende Uranpentachlorid in den benützten Lösungsmitteln im Gegensatz zum Uranhexachlorid schlechter löslich ist, ausfällt und dadurch einer Weiterreaktion entzogen wird.

4. Spektroskopischer Teil

4.1 Das Schwingungsspektrum des Uranhexachlorids

Durch die Kristallstrukturbestimmung⁽¹⁵⁾ ist gesichert, daß Uranhexachlorid aus oktaederischen Molekülen aufgebaut ist. Nach den Auswahlregeln für die Punktgruppe O_h sollten zwei IR-aktive (ν_3 und ν_4) und drei Raman-aktive (ν_1, ν_2 und ν_5) Schwingungen beobachtbar sein⁽²⁷⁾. Die Literatur gibt nur einen Hinweis auf die Raman-aktiven Schwingungen des Uranhexachlorids⁽³⁵⁾.

Eine Nujolverreibung des festen UCl_6 liefert im IR-Spektrum eine breite konturierte Bande von $360 - 260 \text{ cm}^{-1}$ mit Maxima bei $338, 307$ und 280 cm^{-1} . Schultern sind bei $403, 375, 355$ und 325 cm^{-1} zu finden. Bei der Darstellung der Nujolverreibungen zeigte sich wieder das hohe Oxidationsvermögen des Uranhexachlorids. Nujol wurde angegriffen und chloriert, wobei unter Gasen HCl abgespalten und UCl_6 reduziert wurde. Eine Hostaflonverreibung zeigte ein Bandenmaximum bei 347 cm^{-1} . Schultern sind bei $404, 380, 360$ und 340 cm^{-1} zu finden.

Untersucht man Lösungen von UCl_6 in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Methylenchlorid erhält man eine schmale, scharfe Bande bei 355 cm^{-1} .

In diesem Bereich kann nur die asymmetrische Uranchlorvalenzschwingung ν_3 beobachtet werden. Die Konturierung der Bande in den Verreibungen läßt sich unter der Annahme

erklären, daß der UCl_6 -Oktaeder im Kristall schwach deformiert ist, und die dreifache Entartung dieser Schwingung (F_{1u}) aufgehoben ist. Sollte diese Annahme stimmen, könnten andeutungsweise auch die IR-inaktiven Schwingungen zu finden sein.

Die Strukturbestimmung von Zachariasen⁽¹⁵⁾ läßt diese Deutung zu. Uranhexachlorid kristallisiert hexagonal mit drei Molekülen pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$. Eines dieser drei Moleküle besetzt eine spezielle Lage auf der dreizähligen Inversionsachse und ist so von den beiden anderen Oktaedern kristallographisch und durch die Umgebung unterschieden. Zum anderen ist es möglich, daß die Oktaeder in Richtung der dreizähligen Achse gestaucht oder gedehnt vorliegen und so die von der Symmetrie geforderten Entartungen der Schwingungen aufgehoben sind. Die Uranchlorabstände wurden nur zu $\pm 5\%$ genau bestimmt. In dieser Grenze kristallographisch nicht nachgewiesene Abweichungen können aber im Schwingungsspektrum beobachtbar sein.

In Lösungen liegen dagegen regelmäßige UCl_6 -Oktaeder vor, was sich im IR-Spektrum durch eine scharfe Bande bemerkbar macht. Tabelle 2 gibt auch die Lagen der übrigen Banden an, wobei die Raman-aktiven für sich aufgeführt sind, da sie abgeschätzt wurden (siehe Seite 41). Zum Vergleich wurden in der Tabelle die Bandenlagen der Schwingungen von Wolframhexachlorid angegeben.

Tabelle 2

Zuordnung	WCl ₆				UCl ₆	UCl ₆	UCl ₆	UCl ₆
	(34)	(36)	(37)	(38)	(39)	*	**	Lsg.
	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
ν_1	437	410		409	369	386		
ν_2	331	377		317	325	288		
							360	
ν_3	372		367				347	355
							340	
ν_4	160		167				126	
ν_5	182	266		206	126	138		

* abgeschätzte Werte (nicht experimentell beobachtet)

** Hostafionverreibung

Das Raman-Spektrum des UCl₆ konnte nicht aufgenommen werden. Sowohl die tiefgrünen Kristalle - im festen Zustand - als auch die rotbraune Lösung von Uranhexachlorid in Tetrachlorkohlenstoff oder in Methylenchlorid zersetzten sich im Laserlicht, das als Erregerquelle diente, wobei sich die Lösung unter blitzartigem Aufleuchten und Fluoreszenzerscheinung gelb verfärbten. Diese Erscheinung ist leicht erklärbar, wenn man das UV-Spektrum in Abb.12 betrachtet. In ihm sind die Wellenlängen des Laserlichts eingezeichnet, welche zur Ramananregung zur Verfügung stan-

den. Sie strahlen gerade an Absorptionsmaxima bzw. Absorptionskanten ein, und die aufgenommene Energie führt zu Zersetzung des UCl_6 .

Tabelle 3 zeigt, wenn man davon absieht, daß in der Literatur keine gut übereinstimmenden Frequenzlagen der WCl_6 Schwingungen berichtet werden, daß die Lagen der IR-aktiven Schwingungen des UCl_6 mit denen des WCl_6 vergleichbar sind, wobei Frequenzverschiebungen mit der unterschiedlichen Masse der Zentralatome und verschiedener Bindungsstärke befriedigend erklärt werden können. Impliziert man, daß die Schwingungen von WCl_6 und UCl_6 gleichartig sind, dann lassen sich für die Raman-aktiven Schwingungen die Bandenlagen abschätzen. Die Schwingungsgleichungen für oktaedrische XY_6 -Moleküle⁽²⁷⁾ fordern für die Valenzschwingungen ν_1 und ν_2 , daß ihre Frequenzen ausschließlich von der Masse der schwingenden Liganden, der Valenzkraftkonstanten und den winkelunabhängigen Wechselwirkungskonstanten abhängen. Es wurden die Schwingungen oktaedrischer Moleküle und komplexer Anionen, bestehen aus Uran und Wolfram als Zentralatom und den Halogeniden Fluor und Chlor als Liganden betrachtet. Die Banden der Uranhalogenschwingungen lagen immer um einen gleichen Prozentsatz tiefer als die vergleichbaren der Wolframhalogenidschwingungen. Nur die asymmetrischen Schwingungen fielen aus dem Rahmen.

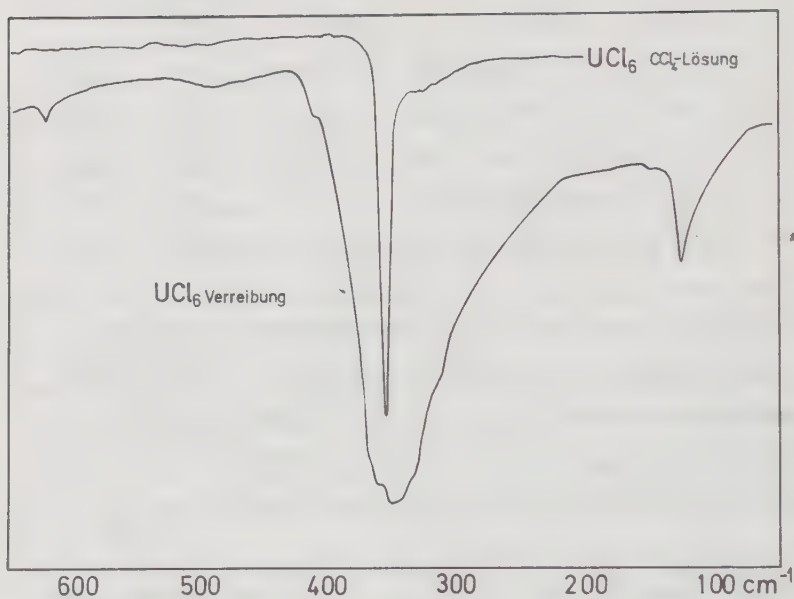
Tabelle 3

Zuord- nung	WF_6 (33) cm^{-1}	UF_6 (33) cm^{-1}		WCl_6 (34) cm^{-1}	UCl_6 cm^{-1}	
ν_1	769	668	11,5%	378	342	11,1%
ν_2	670	532	12,7%	318	283	11,2%
ν_3	712	626	11,4%	326	310	5 %
ν_4	256	189	13,7%	163	116	14 %
ν_5	322	202	15,8%		124	

Sollten die Schwingungen des Uranhexachlorids auch dieser Gesetzmäßigkeiten gehorchen, läßt sich, legt man die Frequenzen zu Grunde, die T.L.Brown⁽³⁰⁾ für die Schwingungen des WCl_6 gefunden hat, für ν_1 386 cm^{-1} , ν_2 288 cm^{-1} und ν_5 132 cm^{-1} für die Raman-aktiven Schwingungen abschätzen.

Das IR-Spektrum des festen UCl_6 zeigt noch einige schwache Banden: eine bei 149 cm^{-1} kann der Deformationsschwingung ν_5 zugeordnet werden. Die Schulter bei 405 cm^{-1} kann als Kombinationston aus ν_2 und ν_4 verstanden werden. Die Auswahlregeln lassen diese Kombination zu. Danach sollte ν_2 im erwarteten Bereich um 290 cm^{-1} absorbieren. Die sehr schwache Bande bei 620 cm^{-1} wird der ebenfalls erlaubten Kombination ν_2 und ν_3 zugeordnet. Die Schulter bei 380 cm^{-1} wird von der totalsymmetrischen Valenzschwingung hervorgerufen.

Abb.3 Das IR-Spektrum des Uranhexachlorid



Es wurde eine Hostaflonverreibung aufgenommen.

4.2 Schwingungsspektrum des Chlorazid

Im Laufe dieser Arbeit mußten eine Reihe von IR-Spektren der Reaktionsgemische in Lösung aufgenommen werden. Um bei der Zuordnung von Azidschwingungen sicherzugehen, wurde das IR-Spektrum von Chlorazid in H_2CCl_2 , in CCl_4 und im Gaszustand aufgenommen, damit es, falls es in der Reaktionslösung gelöst vorlag, auch gleich identifiziert werden konnte. In diesem Zusammenhang wurde auch das Raman-Spektrum von Chlorazid in H_2CCl_2 und CCl_4 aufgenommen.

Das Mikrowellenspektrum von Chlorazid ist bekannt⁽³⁶⁾. Danach hat Chlorazid als gewinkeltes Molekül die Symmetrie C_s , mit einem N-N-Cl - Winkel von $108^\circ 40'$, woraus geschlossen wurde⁽⁸⁾, daß das Stickstoffatom sp^3 -hybridisiert sei. Milligan und Jacox⁽³⁷⁾ nahmen das IR-Spektrum von Chlorazid, in einer Argonmatrix fixiert, bei 4 Kelvin auf. Ihre Abbildung zeigt, im Gegensatz zu unseren Spektren zum Teil stark aufgespaltete Banden, die auf Wechselwirkungen in der Matrix hinweisen. Die Frequenzen der Schwingungsspektren von Chlorazid in Lösung, die des Gasspektrums bei Normaldruck und die des in der Argonmatrix aufgenommenen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Zum Vergleich wurden die Frequenzen der Schwingungen des Methylazids und Chlorisocyanats mit aufgeführt. Tabelle 5 vergleicht die Frequenzlagen der N-Cl-Schwingung einiger Verbindungen.

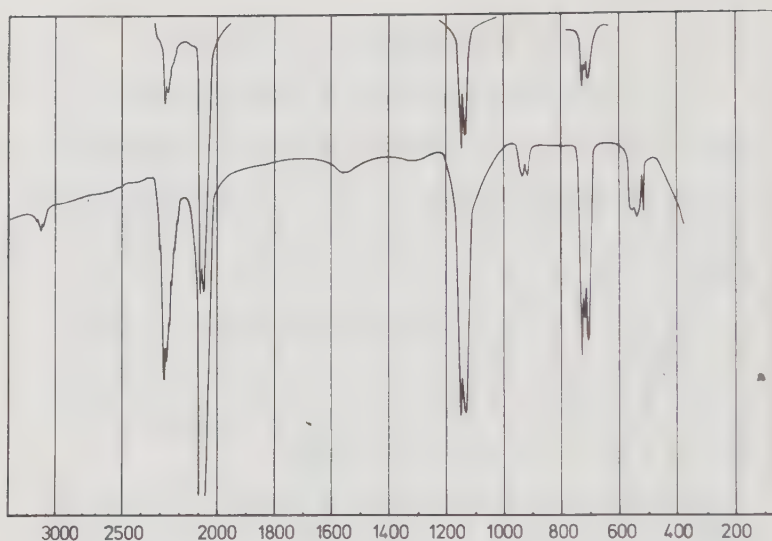


Abb.4 IR-Spektrum des gasförmigen ClN_3 bei Normaldruck

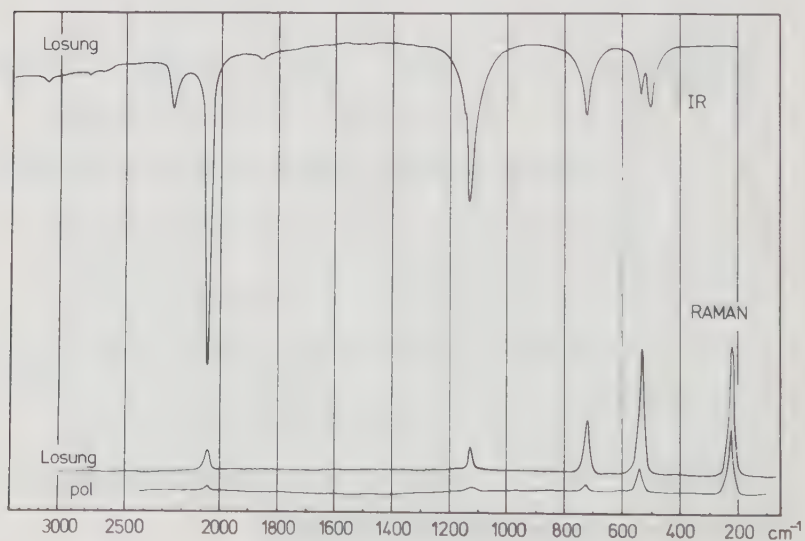


Abb.5 Das Schwingungsspektrum des in CCl_4 bzw. H_2CCl_2 gelösten ClN_3

Tabelle 4

Das Schwingungsspektrum des Chlorazids im Vergleich mit Methylazid und Chlorisocyanat

Zuordnung	Matrix (41)	IR		Raman		CLNCO (38)	H_3CN_3 (40)
		Gas	H_2CCl_2	CCl_4	H_2CCl_2		
$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$	2050 2072	2075	2070 sst	2066	2063 s	2225	2106 cm^{-1}
$\nu_{\text{s}} \text{N}_3$	1144	1140	1134 st	1134	* s	1310	1272 cm^{-1}
$\nu \text{N-Cl}$	721 724	719	* m	719	* m	603	910 cm^{-1}
δN_3		545	539 s	540	540 st	710	660 cm^{-1}
γN_3	520	522	518 s	**	**	559	560 cm^{-1}
δNNCl (CNN)	***	223	* ss	*	221 st	199	245 cm^{-1}

* durch Lösungsmittelbande verdeckt ** nicht gefunden

*** nicht angegeben * aus experimentellen Gründen nicht registrierbar

Tabelle 5

	$\nu_{\text{N-Cl}}$		
ClN_3	720	cm^{-1}	diese Arbeit
ClNCO	608	cm^{-1}	(38)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	600	cm^{-1}	(56)
$(\text{Alkyl})_2\text{NCl}$	620	cm^{-1}	(56)

Tabelle 6

Einige Azidschwingungen vergleichbarer Verbindungen

X-N_3	$\nu_{\text{X-N}}$	cm^{-1}	ν_{N_3}	cm^{-1}	γ_{N_3}	cm^{-1}
FN_3	869		654		503	(37)
ClN_3	720		540		519	*
ClN_3	721/724		520??		-	(37)
BrN_3	687				530	(37)
CH_3N_3	910		560		560	(40)
D_3CN_3	830		540		560	(40)
CH_3HgN_3	597		660		640??	(41)
CH_3ZnN_3	-		636		558	(42)
$(\text{CH}_3)_2\text{BiN}_3$	352		656		597	(43)
$\text{C}_3\text{H}_5\text{HgN}_3$	398/371		663		591	(44)
$\text{C}_3\text{H}_9\text{HgN}_3$	393/372		655		595	(44)
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HgN}_3$	390/372		651		594	(44)
$(\text{CH}_3)_2\text{AsN}_3$	440		677		580	(43)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$	528		685			(45)

* diese Arbeit

Die aufgeführten Azide zeigen eine vergleichbare Umgebung am Stickstoffatom. Sie lassen sich alle durch die Punktgruppe C_s beschreiben.

In Folge seiner Symmetrie müssen für Chlorazid sechs Schwingungen gefunden werden, von denen fünf der Klasse A' und eine, die Deformationsschwingung aus der Symmetrieebene heraus, A'' angehören. Der Vergleich mit den Spektren anderer Azide zeigt, daß nur $\nu_s N_3$ und γN_3 in dem Bereich liegen, wo sie auch bei ähnlich aufgebauten Verbindungen gefunden werden. Auch die $\delta NNCl$ liegt bei einer zu erwartenden Frequenz. $\nu_{N_\alpha-N_\gamma}$ liegt im Vergleich zum Methylazid ein wenig zu tief. Sie koppelt mit dem Oberton der $N_\alpha-N_\beta$ -Valenzschwingung, der im Gasspektrum die drittstärkste Bande liefert und zu höheren Wellenzahlen verschoben ist (Fermi-Resonanz).

Die N-Cl-Valenzschwingung und die Aziddeformationsschwingung der Klasse A' fallen überhaupt nicht in den Bereich, in dem sie sonst anzutreffen sind. Beide Schwingungen werden gewöhnlich zwischen 600 und 680 cm^{-1} beobachtet, im Falle des Chlorazids dagegen bei 720 und 540 cm^{-1} (vgl. Tab. 4 und 6). Diese Erscheinung kann nur durch eine starke Kopplung der beiden Schwingungen erklärt werden, zumal beide der gleichen Symmetrieklasse angehören. Durch die Kopplung werden die beiden Schwingungsfrequenzen auseinandergedrückt, im einen Fall nach

höheren Frequenzen, im anderen nach tieferen. Damit verlieren die beiden gefundenen Frequenzlagen ihre Aussage als "charakterische" Bandenlagen. Es läßt sich jetzt nur noch das gekoppelte System angeben. Irgendeine dieser Frequenzen einer bestimmten Schwingung zuordnen zu wollen, erscheint nicht mehr sinnvoll.

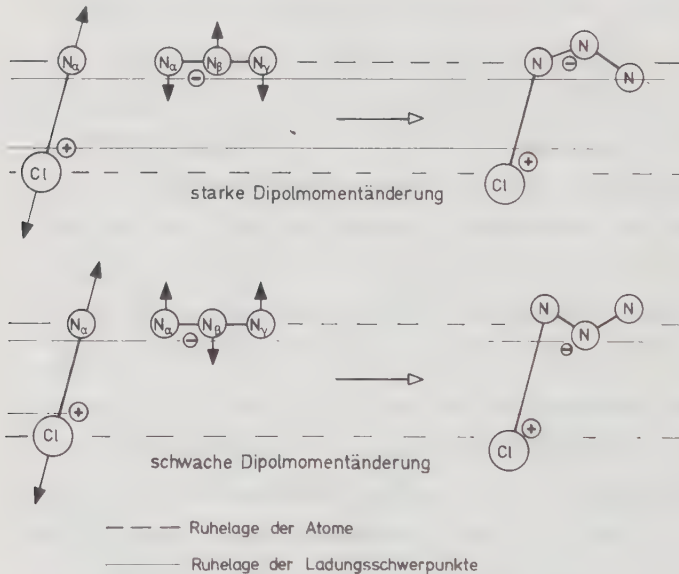


Abb.6 Schematische Darstellung der Atombewegungen und Ladungsschwerpunktverschiebungen für das gekoppelte Schwingungspaar $\nu_{\text{N-Cl}}$ und δ_{N_3}

Die gleichen Kopplungserscheinungen zeigen sich abgeschwächt beim isoelektronischen Chlorisocyanat, (siehe Tabelle) das von H.H.Eysel und E.Nachbaur schwingungs-

spektroskopisch untersucht wurde⁽³⁸⁾. Eine von ihnen durchgeführte Normalkoordinatenanalyse zeigte eine deutliche Kopplung zwischen der N-Cl-Valenzschwingung und der δ -NCO-Deformationsschwingung. Danach hat die Bande bei 600 cm^{-1} nur zu ca. 90% den Charakter einer N-Cl-Valenzschwingung, während die Bande bei 700 cm^{-1} zu ca. 90% der δ -NCO-Deformationsschwingung entspricht.

Neben dieser Kopplung wurden auch bindungsverstärkende $p\pi$ - $d\pi$ -Anteile zwischen dem Stickstoff und dem Chlor, das leere d-Bahnen aufweist, diskutiert, um die ungewöhnlich hohe Frequenzlage der Cl-N-Valenzschwingung im ClN_3 zu erklären⁽⁷⁾. Die ebenfalls aus dem Rahmen fallenden Frequenzlage der Deformationsschwingung wurde dabei nicht beachtet. Eine Kopplung in Form der Fermiresonanz erklärt leicht, warum die Frequenzen beider Schwingungen nicht im erwarteten Bereich liegen.

Die γN_3 -Deformationsschwingung ordnet sich mit 520 cm^{-1} vernünftig in die Reihe der zum Vergleich herangezogenen Azide ein. Sie konnte, obwohl sie Raman-aktiv ist, im Ramanspektrum nicht gefunden werden. Wie der Vergleich zeigt, ruft die γNCO -Schwingung im Ramanspektrum die Bande geringster Intensität hervor. Es ist anzunehmen, daß diese Bande im Ramanspektrum des ClN_3 genauso intensitätsschwach ist. ClN_3 konnte in den vermessenen Lösungen nicht so angereichert werden, daß die im Ramanspektrum schwächste Bande erfaßt wurde.

4.3 Das Schwingungsspektrum des Hexachlorouranat (V) Anions

Die sinnvollste Anordnung, die sechs Chloratome um das Uranatom zu gruppieren, ist eine oktaedrische, wie es durch die Kristallstrukturbestimmung des Triazidocarbeniumhexachlorouranats, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, auch nachgewiesen wurde. Das Schwingungsspektrum sollte deshalb im IR-Bereich zwei (ν_3 und ν_4) und im Ramanspektrum drei (ν_1 , ν_2 und ν_5) beobachtbare Grundschwingungen zeigen, so wie es bei der Diskussion des Schwingungsspektrums des Uranhexachlorids ausführlich behandelt wurde. Dies wurde tatsächlich beobachtet. Die gefundenen Bandenlagen des Hexachlorouranatanions verschoben sich für die kristallinen Verbindungen von Komplex zu Komplex geringfügig, stimmten aber, wenn Lösungen untersucht wurden, sehr gut überein. Die durch die Kationen hervorgerufenen Banden sind in Tabelle 7 nicht aufgeführt.

In der Literatur⁽⁴⁶⁾ werden für die drei Schwingungen ν_1 , ν_3 und ν_4 die Werte 300 cm^{-1} , $315\text{ (309)}\text{ cm}^{-1}$ und 122 cm^{-1} angegeben. Von diesen stimmen die Frequenzen der im IR-Spektrum beobachteten Schwingungen ν_3 und ν_4 der Klasse F_{1u} mit den in dieser Arbeit gefundenen gut überein. Die Raman-aktive, totalsymmetrische UCl-Valenzschwingung ν_1 wurde bei 340 cm^{-1} ge-

funden, in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, daß diese von den Oktaederschwingungen die frequenzhöchste ist, wenn das Zentralatom das Atom mit der größten Masse ist⁽²⁷⁾.

Die IR-spektroskopische Untersuchung ergab für das Hexachlorouranatanion im gelösten Zustand eine regelmäßige, oktaedrische Anordnung. Die entartete, asymmetrische UCl-Valenzschwingung in der Klasse F_{1u} zeigte sich nur in den Lösungsaufnahmen als scharfe Bande. Im festen Zustand wurden dagegen immer recht breite und konturierte Banden gefunden, die im Falle des Tetraphenylarsoniumhexachlorouranats drei deutlich von einander getrennte Bandenmaxima aufweisen. Daraus ist zu schließen, daß die Molekülsymmetrie im Kristall derart gestört ist, daß die dreifache Entartung von ν_3 aufgehoben ist. Auch die zweite IR-aktive Schwingung ν_4 der Klasse F_{1u} ist merklich aufgespalten.

Die Ramanaufnahmen der Feststoffe ließen immer eine eindeutige Zuordnung der Schwingungen ν_1 und ν_5 zu. Nur die symmetrische zweifach entartete Valenzschwingung ν_2 in der Klasse E_g war so schwach, daß sie durch Gitterschwingungen teilweise vollständig verdeckt wurde. Erst mit Hilfe von Lösungsmittelaufnahmen gelang es die Frequenz dieser Schwingung eindeutig zu bestimmen.

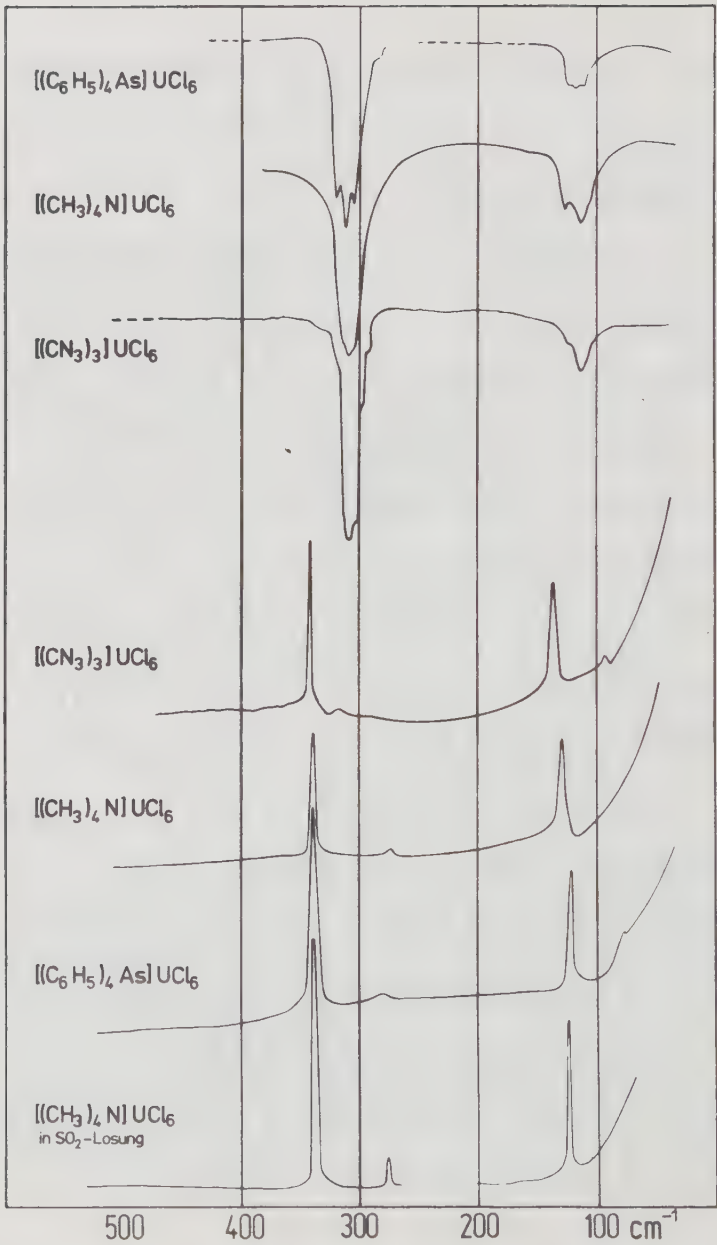


Abb.7 Das Schwingungsspektrum des UCl_6^- in einigen Komplexen

Tabelle 7

Schwingungsspektrum des Hexachloruranats(V) in verschiedenen Komplexen. Zum Vergleich sind die Frequenzen anderer Hexachloroanionen angegeben.

Zuordnung	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})$	$\nu_4(F_{1u})$	$\nu_5(F_{2g})$
$(Ph_4As)UCl_6$, fest	340	260	319 311 302	117 108	124 cm^{-1}
in Methylenchlorid			320		
$(CH_3)_4NUCl_6$, fest	340	280	breit 309	126 116	134 cm^{-1}
SO ₂ -Lösung	338	276			128 cm^{-1}
NH ₄ UCl ₆ , fest			310		
$[C(N_3)_3]UCl_6$, fest	342	*	310	127 116	136 cm^{-1}
in Methylenchlorid	346	**	314	-	129 cm^{-1}
UCl ₆ -(46)	300	-	312/315	121	- cm^{-1}
UCl ₆ 2-(31)	299	237	262	-	121 cm^{-1}
WCl ₆ -(30)	376	318	330	158	- cm^{-1}
SbCl ₆ -(27)	337	277	336	182(50)	172 cm^{-1}

* nicht auffindbar. ** Lösungsmittelbande.

Vergleicht man die Schwingungen gleichartiger Verbindungen, bei denen sich nur die Oxidationsstufen des Zentralatoms voneinander unterscheiden, dann sollten mit steigender Oxidationszahl auch die Frequenzen steigen, weil die Erhöhung der Oxidationszahl eine Bindungsverkürzung und -verstärkung mit sich bringt. Die Betrachtung der Valenzschwingungen des Hexachlorouranats(V) mit denen des Hexachlorouranats(IV) bestätigt diese Regel. An dieser Stelle bietet sich der Vergleich der Schwingungsspektren zwischen UCl_6^- und SbCl_6^- an.

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	
UCl_6^-	340	276	310	125	127	cm^{-1}
SbCl_6^-	337	277	336	182	172	cm^{-1}

Die Schwingungen ν_1 und ν_2 haben in betrachteten Fällen die gleiche Frequenz, d.h. beide besitzen die gleiche Valenzkraftkonstante. Diese Frequenzen sind unabhängig von der Masse des Zentralatoms⁽²⁷⁾.

Nehmen die Zentralatome an dem Schwingungsvorgang teil (ν_3 und ν_4), tritt sofort eine Verschiebung der Frequenzen auf. Die durch Schwingungen des leichteren Zentralatomes hervorgerufenen Banden sind bei höheren Wellenzahlen zu beobachten.

Der Vergleich der Deformationsschwingungen zeigt, daß

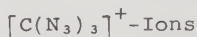
die Deformationskraftkonstante am Uran kleiner ist als am Antimon. Dies läßt sich daran erkennen, daß ν_4 relativ stärker verschoben ist als ν_3 und daß auch ν_5 , das wieder unabhängig von der Zentralatommasse ist, beim UCl_6^- frequenztiefer gefunden wird.

4.4 Das Schwingungsspektrum des Triazidocarbeniumkations

In der Literatur finden sich Zuordnungen für die beobachteten Schwingungen des Triazidocarbeniumkations im $(\text{CN}_3)_3\text{SbCl}_6$ (20,47,48). In allen Fällen war das Raman-Spektrum nicht registriert worden. Das Schwingungsspektrum des Triazidocarbeniumhexachlorouranats stimmt in allen Bandenlagen mit dem des Triazidocarbeniumhexachloroantimonats überein, sofern man von den durch die Anionen hervorgerufenen Banden absieht. Daraus ist zu schließen, daß in beiden Verbindungen das $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ion den gleichen Aufbau und die gleiche Symmetrie besitzt. Nach der Kristallstrukturbestimmung⁽⁴⁹⁾ des $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{SbCl}_6$ hat das Kation die Symmetrie C_3 , wobei die Abweichungen von C_{3h} jedoch gering sind.

Tabelle 8

Art und Anzahl der zu erwartenden Schwingungen des



Klasse	Anzahl der Schwingungen	Art der Schwingungen	IR	R
C_{3h} C_3	C_{3h} C_3			C_{3h} C_3
A'	5	$3\nu, 2\delta$	ia	p
A	8			p
A''	3	$1\delta, 1\gamma, 1\tau$	a	v
E'	6	$3\nu, 3\delta$	a	p^*
E	8		a	p^*
E''	2	$1\gamma, 1\tau$	ia	dp

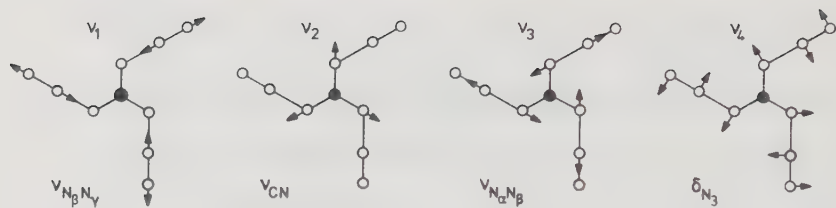
Ein Erwartungsspektrum fordert für die Klasse A' 5, für die Klasse A'' 3, für die Klasse E' 6 und für die Klasse E'' 2 Schwingungen, wenn die Symmetrie C_{3h} zugrunde gelegt wird. Bei C_3 fallen die Klassen A' und A'' zu A , E' und E'' zu E zusammen (siehe Tabelle 8).

Die Zuordnung des Schwingungsspektrums geht daher von der Symmetrie C_3 aus, wobei aber erwartet wird, daß alle die Schwingungen, die bei Symmetrie C_{3h} verboten sind nur sehr schwach sind. Auch die Polarisationsgrade der Ramanbanden sollen sich eng an die des C_{3h} -Modells anlehnen. Die zu erwartenden Frequenzen für die Schwingungen der

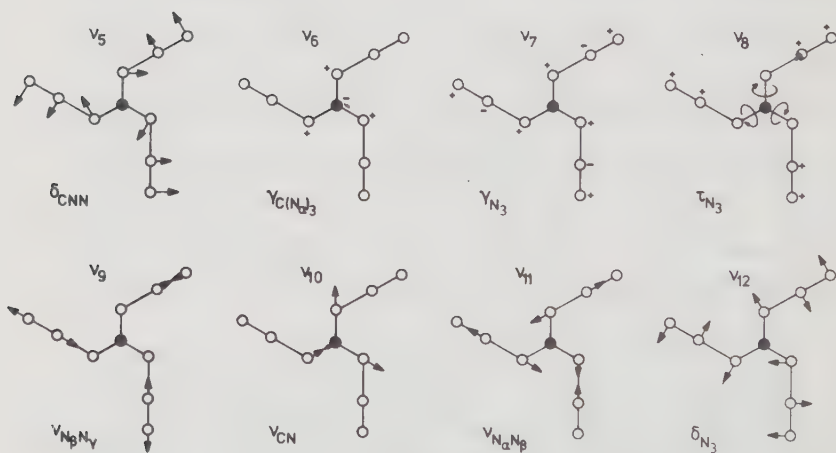
Azidgruppen lassen sich durch Vergleich mit dem Methylazid abschätzen, welche in Tabelle 4 angegeben sind. Allerdings ist zu bedenken, daß -anders als im Methylazid- beim $C(N_3)_3^+$ -Ion die N-N-Bindungsabstände stärker voneinander abweichen: der Abstand $\alpha N-\beta N$ entspricht einer Einfachbindung, der Abstand $\beta N-\gamma N$ eine Dreifachbindung⁽⁴⁹⁾. Dies hat zur Folge, daß die Azid-Valenzschwingungen weniger miteinander gekoppelt sind als in anderen Aziden und mehr als charakteristische N-N- bzw. $N\equiv N$ -Schwingungen anzusehen sind; die N_3 -Deformationen sind bei niedrigeren Frequenzwerten zu erwarten. In drei Schritten wird die Schwingungszuordnung für das $C(N_3)_3^+$ -Ion ausgeführt: 1. Die Schwingungen des $C(\alpha N)_3$ -Gerüsts 2. die Schwingungen der Azidgruppen und 3. die Aufspaltungen und Kopplungen des Gesamtsystems.

Die Schwingungen des $C(\alpha N)_3$ -Gerüsts müssen denen vergleichbar aufgebauter Verbindungen ähnlich sein. Tabelle 9 gibt einen solchen Vergleich wieder und führt die dafür in Betracht zu ziehenden Werte des $C(N_3)_3^+$ -Ions auf. Unter Berücksichtigung der genannten Kriterien wurden die in Tabelle 9 angegebenen Zuordnungen getroffen.

Die Banden des Schwingungsspektrums im Bereich von 4000 bis 900 Wellenzahlen müssen Valenzschwingungen zugeordnet werden. Da im Spektrum mehr Banden aufgefunden werden als Grundschiebungen vom Molekül ausgeführt werden können, müssen sie von Obertönen bzw. von Kombinationschwingungen hervorgerufen sein.



KLASSE A



KLASSE E

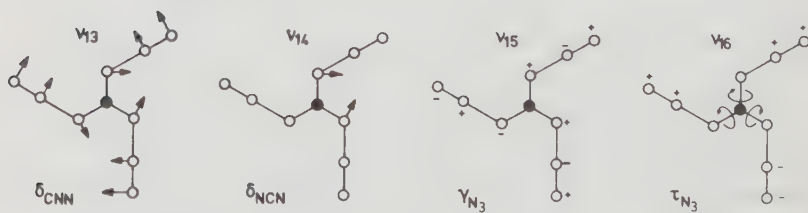


Abb.8 Die Bewegungsvorgänge der 16 Schwingungen, die das $C(N_3)_3^+$ -Kation ausführen kann

Tabelle 9

Vergleich der Frequenzen des Grundgerüstes des Triazidocarbeniumions mit denen des Guanidinium-Ions, Carbonations und Nitrations

Zuordnung	Klasse	$C(N_3)_3^+$ cm^{-1}	$C(NH_2)_3^+(51)$ cm^{-1}	$CO_3^{2-}(27)$ cm^{-1}	$NO_3^-(27)$ cm^{-1}
ν_1	A'	1161	1010	1063	1050
ν_2	A''	852	722	880	830
ν_3	E'	1425	1670	1415	1390
ν_4	E'	660	536	680	720

Es finden sich sechs solcher Banden, die zum Teil eine beträchtliche Intensität zeigen. Da sie in der Nähe von Grundschrwingungen aus gleichen Klassen liegen, wird eine Kopplung in Form der Fermi-Resonanz angenommen. So werden die beiden Maxima bei 2297 und 2270 cm^{-1} als Kombinationston der beiden Grundschrwingungen ν_2 aus A' und ν_{11} aus E' gewertet. Dieser Kombinationston gehört der Klasse E' an und kann mit ν_3 , eine Grundschrwingung ebenfalls der Klasse E', in Wechselwirkung treten, worauf die Bandenintensität, die für einen Oberton beträchtlich ist, und die etwas hohe Frequenzlage schließen läßt. Die Aufspaltung muß durch Gittereffekte erklärt werden, da sie in Lösungs-

mittelspektren nicht beobachtbar ist. Die beiden Banden bei 2148 und 2130 cm^{-1} werden als Kombinationston aus $\nu_{14}(E')$ und $\nu_{10}(E')$ zusammengesetzt, bzw. als Oberton von ν_{11} erklärt. Da sowohl der Kombinationston wie auch der Oberton in der Klasse E' zu finden sind, wird auch hier eine Kopplung angenommen, die sogar noch von $\nu_9(E')$ beeinflusst wird. Die Bande bei 1560 cm^{-1} wird aus einer Kombination von $\nu_{11}(E')$ und $\nu_{14}(E')$ zusammengesetzt gesehen, so daß auch sie der Klasse E' zuzuordnen ist und im IR-Spektrum beobachtbar ist.

Die beiden Maxima, die an der zu niedrigen Wellenzahlen abfallenden Bandenseite, die der α - β -Stickstoffvalenzschwingung zugeordnet wird, zu finden sind, werden in dieser Zuordnung als Ober- und Kombinationstöne erklärt. Das Maximum bei 1048 cm^{-1} ist durch die Oberschwingung der Grundschiwingung $\nu_{14}(E')$ hervorgerufen, das Maximum bei 1024 cm^{-1} wird, aus den Schwingungen $\nu_6(A'')$ und $\nu_{16}(E'')$ zusammengesetzt, durch eine Kombination hervorgerufen gesehen. Die Kombination dieser beiden Schwingungen ist nach $A'' + E'' = E'(52)$ erlaubt und auch IR-aktiv. Kombinationstöne, die durch Schwingungen der Klasse E' zusammengesetzt sind, haben abgesehen von der Komponente in der Klasse E' , die im IR-Spektrum beobachtbar ist, auch eine Komponente in A' , die nur Raman-aktiv sein sollte. Diese zweite Komponente in der Klasse A' wird im Raman-Spektrum nicht beobachtet. Dies ist aber weiter nicht

verwunderlich, da Kombinations- und Oberschwingungen im Ramanspektrum nur in Ausnahmefällen beobachtbar sind.

Der zweite Bereich des Schwingungsspektrums von 900 bis 100 cm^{-1} wurde ebenfalls unter der Annahme, daß Auswahlregeln der Symmetrie C_{3h} stark dominieren, zugeordnet, wobei die Ramanaufnahmen in Lösungen mit polarisiertem Licht die Bande bei 420 cm^{-1} als depolarisiert auswies. Nur die beiden Normalschwingungen aus der Klasse E'' können diese Bedingung erfüllen. Da in dieser Gegend kaum eine Torsionsschwingung, selbst unter der Annahme, daß ein partieller Doppelbindungscharakter die Energie dieser Torsionsschwingung erhöhen sollte, zu finden ist, mußte diese Bande durch die gegentakt- γ - N_3 -Deformationsschwingung hervorgerufen werden. Obwohl 420 cm^{-1} für die Bandenlage einer γ -Deformationsschwingung eines Azidmoleküls sehr tief ist -Tabelle 6 zeigt, daß bisher alle Zuordnungen eine solche Deformationsschwingung um mindestens 80 Wellenzahlen höher einordnen- läßt der Befund des Ramanspektrums keine andere Wahl zu. Auf der anderen Seite wurde schon festgestellt, daß die Bindungsverhältnisse im $C(N_3)_3^+$ -Ion etwas anders sind als in anderen Aziden (Seite:57). Dann können die Deformationsschwingungen durchaus bei sehr viel tieferen Wellenlängen liegen, wie der Vergleich mit anderen Verbindungen zeigt (siehe Tabelle 11), die in linearer An-

$A('')$	$\gamma_C(N_\alpha)_3$	660 m		658 m		663 ss	664 ss
$E(')$	δ_{NCN}	528 ss	530 m			533 m	528 m p*
$E(')$	δ_{N_3}	500 m		503 m			
$E('')$	γ_{N_3}		420 m			423 m	423 m dp
$E(')$	δ_{CNN}	220 s	226 m	224 m	225 m	229 m	225 m p
$A(')$	δ_{CNN}		180 s				188 ss dp
$A('')$	τ_{CNN}	144 m	145 m			147 m	
$E('')$	τ_{CNN}		122 m			122 ss	

ordnung eine Dreifachbindung neben einer Einfachbindung aufweisen.

Ob man die Symmetrie des $C(N_3)_3^+$ -Ions mit der Punktgruppe C_3 oder C_{3h} beschreibt, in beiden Fällen sollten vier Aziddeformationsschwingungen beobachtbar sein, von denen aber nur zwei gefunden werden. Die Literatur^(53,57) berichtet von Beispielen, die ebenfalls weniger Aziddeformationsschwingungen zeigen als durch Symmetriebetrachtungen gefordert werden. Ihnen ist gemeinsam, daß die Azidgruppen von einander getrennt sind, und die von ihnen ausgeführten Deformationsschwingungen nicht mehr miteinander koppeln. Die Energien der durch die Symmetrie unterschiedenen Schwingungen fallen zusammen und man erhält nur eine Bande im Spektrum.

Wenn man dieser Zuordnung folgt, scheint es wünschenswert Vergleichsmöglichkeiten zu finden. Um dieses Problem vergleichend zu diskutieren, findet sich in der Literatur nur das Cyanursäuretriazid. Stellt man sich das Kohlenstoffatom durch einen $(CN)_3$ -Ring ersetzt vor, dann erkennt man, daß beide Verbindungen analog aufgebaut sind. Eine im $C(N_3)_3^+$ -Ion diskutierte Konjugation von Doppelbindungen ist hier ebenfalls gewährleistet. Es sollten dann die gleiche Anzahl von Aziddeformationsschwingungen gefunden werden. Eine von S.J. Shearer und G.C. Turrell sowie J.J. Bryant und R.L. Brooks⁽⁵³⁾ im Jahre 1966 durchgeführte Analyse des Schwingungsspektrums unterschlägt die Dis -

kussion der vier Aziddeformationsschwingungen und die um ihre Lage mit der Erklärung, daß ja die Intensitäten der IR-aktiven N_3 -Deformationsschwingungen schon recht schwach seien und es daher nicht überraschen dürfte, daß die Raman-aktiven N_3 -Deformationsschwingungen nicht beobachtbar seien. Es erscheint fraglich, ob es erlaubt sein darf, von den Intensitäten IR-aktiver Schwingungen auf die Intensitäten gleicher, sich aber in anderer Klasse befindlichen und deshalb Raman-aktiven Schwingungen zu schließen.

Tabelle 11

Vergleich der δ $X-Y\equiv Z$ Deformationsschwingung in Verbindungen, die diese Struktureinheit aufweisen

$\delta X-Y\equiv Z \text{ cm}^{-1}$		
$O-C\equiv N$	471	(31)
$CH_3-C\equiv N$	362	(31)
$CH_3-N\equiv C$	263	(31)
$F-C\equiv N$	450	(31)
$Cl-C\equiv N$	380	(31)
$N\equiv C-C\equiv N$	$\delta_s 507/\delta_{as} 226$	(31)
$C(N-N\equiv N)_3^+$	$\delta 500$ $\gamma 420$	

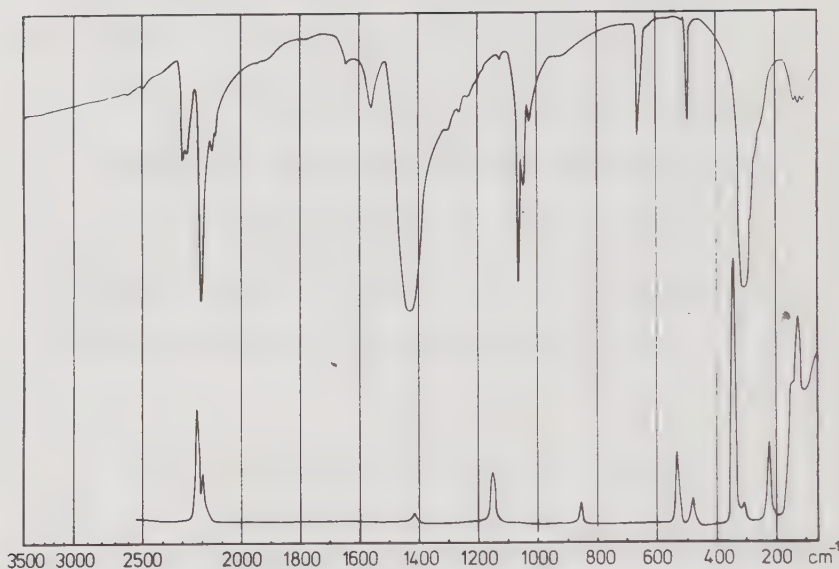


Abb.9 Das Schwingungsspektrum des Triazidocarbeniumhexachlorouranats(V). Das IR-Spektrum wurde von einer Nujol- bzw. einer Hostaflonverreibung aufgenommen. Um das Raman-spektrum aufzunehmen, wurde die feste Substanz gemessen.

4.5 Das Schwingungsspektrum des Urannitridchlorids

Das IR-Spektrum zeigt bei 968 cm^{-1} eine intensive, breite Bande, die, dabei höheren Frequenzen keine Bande mehr beobachtet wird, der Uranstickstoffvalenzschwingung zugeordnet wird. Die Analyse zeigt, daß es sich nicht um eine Verbindung des Urans mit Sauerstoff und Chlor handelt. Der Vergleich der Nitridchloride des Molybdäns(VI) und Wolframs(VI) mit den Sauerstoffverbindungen dieser Metalle in diesen Oxidationsstufen liefert die gleiche Aussage⁽⁵⁴⁾.

Um eine genauere schwingungsspektroskopische Zuordnung zu machen, muß man die Molekularsymmetrie um das zentrale Uranatom kennen. Beim Molybdännitridchlorid ist die sechsfache Koordination nachgewiesen⁽⁵⁵⁾, beim Wolframnitriddchlorid wird Polymerisation vermutet. Da die Oktaedersymmetrie am Uran in den meisten Verbindungen dominiert, wird angenommen, daß durch Polymerisation die Koordinationszahl 6 erreicht wird. Es werden deshalb mehrere Uran-Chlor-Valenzschwingungen erwartet. Das IR-Spektrum liefert eine breite nicht aufgelöste Bande von $295\text{ bis }230\text{ cm}^{-1}$, so daß eine Zuordnung nicht zu treffen war.

Urannitridchlorid konnte nie rein isoliert werden. Deshalb wurde auch auf eine weitere schwingungsspektroskopische Untersuchung verzichtet, zumal nur unzureichend aufgelöste Ramanspektren erhalten wurden.

4.6 Das Schwingungsspektrum der Uranchloridazide

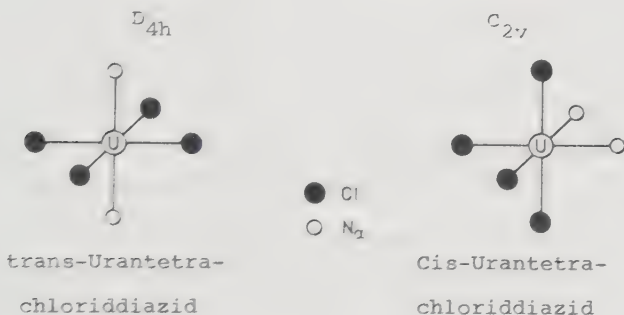
Weder das Uranpentachloridazid noch das Urantetrachloridazid konnten einzeln isoliert werden. Beide Verbindungen fielen immer gemeinsam an, wobei von Versuch zu Versuch die Zusammensetzung variierte. Die unterschiedlichen Konzentrationen machten sich im IR-Spektrum durch unterschiedliche Intensitäten, vor allem der Azidvalenzschwingungen bemerkbar. Die Intensitätsunterschiede halfen bei der Zuordnung der Schwingungsbanden zu einer bzw. anderen der beiden Verbindungen.

Die bei 2175 cm^{-1} auftretende Bande wurde der asymmetrischen Azidvalenzschwingung des Uranpentachloridazids zugeordnet. Sie ist in den IR-Spektren der Reaktionslösungen, wenn Uranhexachlorid mit Chlorazid umgesetzt wird, an gleicher Stelle zu finden.

In erster Näherung kann die engere Umgebung des Urans im Uranpentachloridmonoazid mit der Punktgruppe C_{4v} beschrieben werden. Die symmetrische UCl_4 -Valenzschwingung aus der Klasse A_1 sollte als frequenzhöchste aller Uranchlorschwingungen gefunden werden. Bei nur geringer Dipolmomentänderung ist im IR-Spektrum nur eine Bande geringer Intensität zu erwarten. Die der Azidgruppe gegenüberliegende Uranchlorbindung sollte am stärksten von allen beeinflußt werden (Transeffekt), so daß für die dazugehörige Valenzschwingung, die ebenfalls der Klasse

A_1 angehört, ein deutlich verschiedener Frequenzwert zu erwarten ist. Die Betrachtung des Schwingungsvorganges zeigt, daß durch eine starke Dipolmomentänderung eine intensive Bande auftreten sollte. Auch die dritte Bande, die durch eine U-Cl-Schwingung aus der Klasse E hervorgerufen wird, soll intensiv sein.

Nicht so einfach ist die Diskussion zu führen, wenn man ein Erwartungsspektrum des $UCl_4(N_3)_2$ aufstellt. Zwei Punktgruppen vermögen die Symmetrie der nächsten Umgebung um das Uran zu beschreiben.



Wenn D_{4h} die zutreffende Punktgruppe ist, sollte im IR-Bereich nur eine intensive Uranchlorschwingung aus der Klasse E beobachtbar sein. Sie sollte etwa die gleiche Frequenz haben wie die analoge Schwingung des Urantetrachloridmonozids. Außerdem darf nur eine IR-aktive Uranstickstoffschwingung beobachtbar sein. Wenn die

Punktgruppe C_{2v} zutrifft, sollten vier IR-aktive Uran-chlorvalenzschwingungen und zwei Uranstickstoffvalenzschwingungen registrierbar sein. Mit Hilfe keiner der beiden Punktgruppen läßt sich das Schwingungsspektrum befriedigend erklären. Liegt das trans-Isomere vor, wird die UCl_4 -Valenzschwingung des Monoazides und Diazides aus der Klasse E an gleicher Stelle vermutet (348 cm^{-1}). Jetzt sind aber die Schwingungen bei 384 und 320 cm^{-1} noch nicht erklärt. Daraus läßt sich schließen, da mehr Banden gefunden werden, als das trans- UCl_4N_2 an Schwingungen ausführen kann, daß das cis-Isomere vorliegt. Dann aber fehlen wieder Banden von Schwingungen, die beobachtbar sein sollten. Es ist auch nicht zu entscheiden, ob die Bande bei 384 cm^{-1} der in der cis-Form IR-erlaubten zweiten Uranstickstoffschwingung zuzuordnen ist, oder ob sie von der äquatorialen Uranchlorvalenzschwingung aus der Klasse A_1 verursacht wird. Wegen der Überlagerung der IR-Spektren zweier Substanzen, von denen nicht geklärt ist, ob die eine in der cis- oder trans-Form oder ob ein Gemisch vorliegt, ist eine exakte Zuordnung im tieferen Frequenzbereich unterhalb 400 cm^{-1} nicht zu treffen. Das Raman-Spektrum, welches eine Zuordnung erleichtert hätte, war wegen der Gefährlichkeit dieser Azide nicht anzufertigen. Sofort nach Einstrahlung des Erregerlichts explodierte die Substanz. Die Beobachtung, daß oktaedrische Molekülverbindungen des

Urans in der Oxidationsstufe VI im intensiven Laser -
 licht zerfallen, wurde schon beim Uranhexachlorid ge-
 macht. Unter diesen Gesichtspunkten läßt die in Tabelle
 12 getroffene Zuordnung noch einige Fragen offen.

Tabelle 12

IR-Spektrum des UCl_5N_3 und des $\text{UCl}_4(\text{N}_3)_2$

Frequenzen cm^{-1}	UCl_5N_3	$\text{UCl}_4(\text{N}_3)_2$	
	Zuordnung C_{4v}	Zuordnung D_{4h}	Zuordnung C_{2h}
2175 m-st	$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$		
2113 sst		$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$	$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$
2088 sch		$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$	$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$
1300 ss			
1276 s			
1188 st		$\nu_{\text{sym}} \text{N}_3$	$\nu_{\text{sym}} \text{N}_3$
1163 m	$\nu_{\text{sym}} \text{N}_3$		
1123 s			
633 st	δN_3	δN_3	δN_3
564 s	γN_3	γN_3	γN_3
408 m		$\gamma \text{U-N}$	$\gamma \text{U-N}$
384 s	—		$\nu \text{U-N?}/\nu \text{UCl}_2(\text{A}_1)$
348 st	$\nu_{\text{as}} \text{UCl}_4 (\text{E})$	$\nu_{\text{as}} \text{UCl}_4 (\text{E})$	$\nu_{\text{as}} \text{UCl}_2 (\text{B}_1)$
320 sst	$\nu \text{UCl}_4 (\text{A}_1)$		$\nu_{\text{as}} \text{UCl}_2 (\text{B}_1)$
305 m-st			

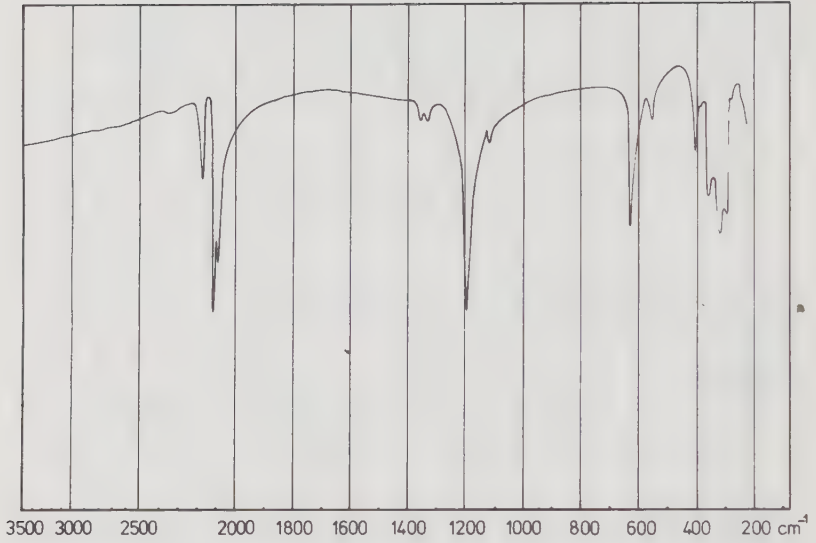


Abb.10 · Das IR-Spektrum eines Gemisches von UCl_5N_3 und $\text{UCl}_4(\text{N}_3)_2$. Es wurde eine Nujolverreibung aufgenommen.

4.7 Das Schwingungsspektrum des Uranpentachlorids

Die Struktur einer monoklinen Modifikation des Uranpentachlorids ist bekannt⁽¹¹⁾. Im Kristall liegt ein über Chlorbrücken verknüpftes Dimeres vor, so wie man es für Niobpentachlorid, Tantalpentachlorid und Molybdänpentachlorid nachgewiesen hat. Molekulargewichtsbestimmungen des Uranpentachlorids in Lösung⁽¹⁾ zeigten, daß sich Uranpentachlorid in unpolaren Lösungsmitteln ebenfalls als Dimeres löst. Über das Schwingungsspektrum des Uranpentachlorid ist bisher nichts berichtet worden. Die molekulare Symmetrie wird mit der Punktgruppe D_{2h} beschrieben. Beim Abzählen der zu erwartenden Schwingungen erkennt man, wie schwer es ist, bei 30 Schwingungen, die in 8 Klassen auftreten können, eine exakte Zuordnung zu machen, obwohl strenges Alternativverbot gültig ist.

Allein für die in einer Ebene liegenden U_2Cl_6 -Gruppierung (siehe kristallographischer Teil) werden schon 18 Schwingungen erwartet. Diese planare Einheit ist auch in den halogenverbrückten Systemen Au_2Cl_6 ⁽⁵⁹⁾ und J_2Cl_6 ⁽⁶¹⁾ anzutreffen und wurde schwingungsspektroskopisch untersucht. Diesen Untersuchungen ist gemeinsam, daß einzelne Schwingungen in den Spektren unauffindbar waren, und die Lage einiger Schwingungen, insbesondere der Ringschwingungen, nicht einmal annähernd abschätzbar war.

Die Schwierigkeiten erhöhen sich im Fall des Uran-pentachlorids, da zusätzlich noch weitere 12 Schwingungen auftreten müssen.

Tabelle 13

Klassen und Anzahl der Schwingungen des $(\text{UCl}_5)_2$

Klasse	Anzahl der Schwingungen	IR	R
A_g	6	inaktiv	polarisiert
A_u	2	inaktiv	verboten
B_{1g}	4	inaktiv	depolarisiert
B_{1u}	4	aktiv	verboten
B_{2g}	2	inaktiv	depolarisiert
B_{2u}	5	aktiv	verboten
B_{3g}	3	inaktiv	depolarisiert
B_{3u}	4	aktiv	verboten

Im Bereich der Valenzschwingungen oberhalb von 250 cm^{-1} lassen sich vier Banden im IR-Spektrum lokalisieren, wobei es gleichgültig ist, ob Nujolverreibung oder Lösungen aufgenommen werden. Das Ramanspektrum zeigt in gleichen Bereich nur zwei Banden, obwohl vier zu erwarten wären.

Tabelle 14

Das Schwingungsspektrum des Uranpentachlorids

(Symmetrie D_{2h})

Zuordnung	IR cm^{-1}	Ra cm^{-1}
	362 st	
ν U-Cl	340 sst	
(B_{1u}, B_{2u}, B_{3u})	321 sst	
	307 sch	
ν U-Cl		367 st
(A_g, B_{1g}, B_{2g})		324 m-st
Ringschwingungen	260 s	
(B_{2u}, B_{3u})	235 sch	
Ring (B_{1g})		223 st
	228 m	
	212 s	
	168 s	
δ UCl (A_{1g})		127 s
	129 s	
δ UCl	116 s-m	
(B_{2u}, B_{1u})	103 st	

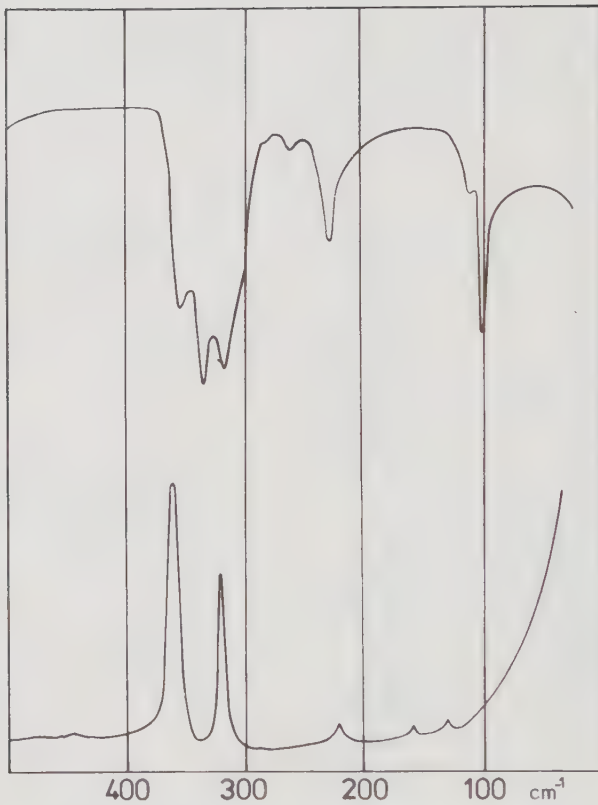


Abb.11 Das Schwingungsspektrum des dimeren Uranpentachlorids.
Für die IR-Aufnahme wurde eine Nujolverreibung gemessen.
Das Raman-Spektrum wurde von der festen Substanz aufgenommen.

Im Deformationsschwingungsbereich findet man im Raman-spektrum eine sehr intensive und aufgespaltene Bande bei 223 cm^{-1} , die einer Ringschwingung zugeordnet wird. In Anlehnung an die Zuordnung der Au_2Cl_6 -Einheit wurden die beiden im IR-Spektrum bei 103 und 116 cm^{-1} beobachteten Banden den endständigen UCl_2 -Deformationsschwingungen zugeordnet. Sie liegen im Bereich der beobachteten Deformationsschwingungen des Uranhexachlorids, nur nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Die im Raman beobachtete Absorptionsbande bei 127 cm^{-1} wird in diesem Zusammenhang der symmetrischen Deformationsschwingung der endständigen, in der Ebene liegenden Cl-U-Cl-Gruppe zugeordnet (A_{1g}).

5. UV-Spektren von Uranhexachlorid und den Hexachlorouranaten (V)

Das in einer Methylenchlorid- sowie Tetrachlorkohlenstofflösung aufgenommene UV-Spektrum von UCl_6 zeigt die in der Literatur⁽¹⁾ berichteten Maxima. Diese Maxima bestimmten f-Bahnen - Elektronenübergängen zuzuordnen erscheint nicht möglich, da Uran (VI) keine Elektronen mehr in den f-Orbitalen hat. Es handelt sich wohl um Charge-Transfer-Übergänge, über deren Natur man nicht viel weiß.

Auch die UV-Spektren der Hexachlorouranate (V) stimmen mit den in der Literatur^(17,18,46) überein. Allein die Feststoffreflexionsspektren zeigen eine Feinstruktur, die durch Gittereffekte und Oberschwingungen bzw. Kombinationsschwingungen erklärbar sind.

Ausführliche Untersuchungen beschäftigten sich mit den Elektronensprungsspektren der Uran-(V)-Verbindungen. Da ein f^1 -System von allen anderen f-Systemen den Vorteil hat, übersichtlicher zu sein und einigermaßen quantitativ erfaßt zu werden, sind die einzelnen Elektronenübergänge schon zugeordnet worden^(17,46).

UV-Spektren der Hexachloruranate. Zum Vergleich sind einige in der Literatur beschriebene angegeben.

$[(C_6H_5)_4As]UCl_6$ fest	$[(CH_3)_4N]UCl_6$ fest	$[C(N_3)_3]UCl_6$ fest	$[C(N_3)_3]UCl_6$ Lsg.	UCl_6 Lsg.	$[(CH_3)_4N]UCl_6$ SOCl ₂	$RbUCl_6^{(2)}$ SOCl ₂	$UCl_5^{(2)}$ SOCl ₂
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
4100	4400						4350
4600	4700						
4900	5000	4900					
	6000	5650					
6000	6300						
6730	6750	6750	6740	6710	6450	6686	6644
			6850			6890	
7330	7400		6980			7110	
	7700	7650					
8070	8100						
8540							
9200	9100	9100	9350				8930
9850	9950	9850	10020		9900	9905	9710
		10150					
10450	10450		10520				10440
11500	11500	11450	11560		10420		
					11480		11750
			11800			11805	
12800	12800			14490			

H ₂ CCl ₂	CCl ₄
15700	15700
20380	20450
22250	22200
27780	27500

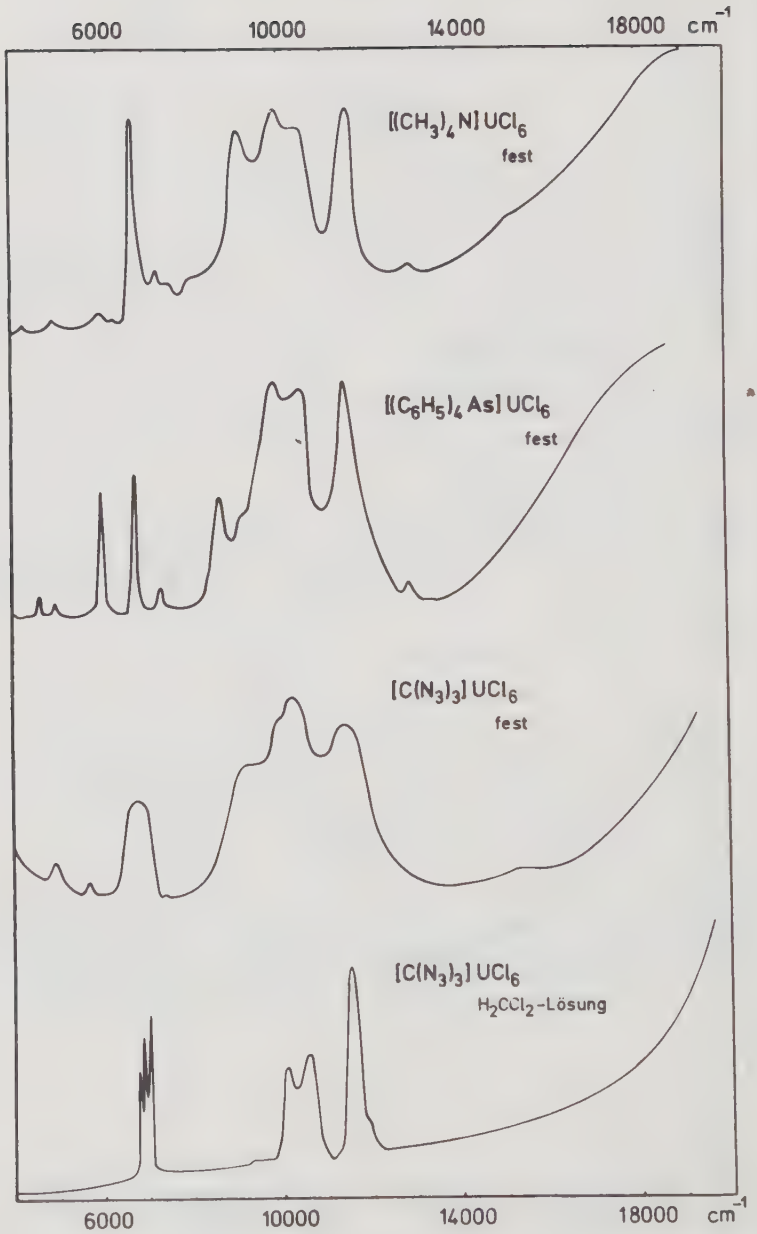


Abb. 12 UV-Spektren des UCl_6^- -Anions in einigen Komplexen

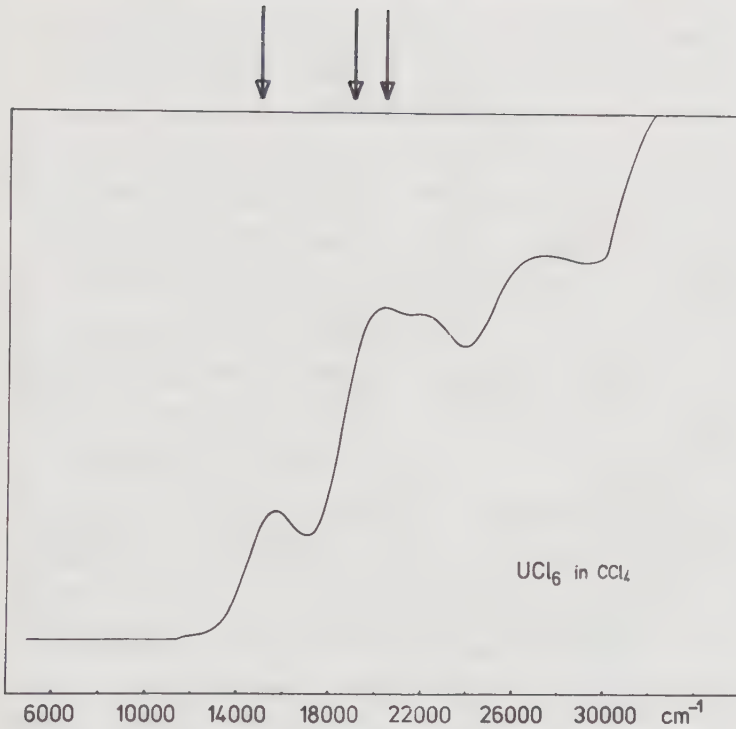


Abb.13 Das UV-Spektrum des UCl_6 in einer CCl_4 -Lösung. Die Pfeile am oberen Rand des Spektrums markieren die Wellenlängen, mit denen die Laserstrahlen einstrahlten, die zur Anregung des Ramaneffekts zur Verfügung standen. (15802 cm^{-1} , 19436 cm^{-1} und 20491 cm^{-1}) UCl_6 zersetzte sich, sobald es mit dem Laserlicht bestrahlt wurde (siehe Text).

6 Röntgenstrukturuntersuchungen

6.1 Röntgenstrukturuntersuchung des Triazidocarbeniumhexachlorouranats

Die IR- und Ramanspektren des Triazidocarbeniumhexachlorouranats stimmen so gut mit denen des Triazidocarbeniumhexachloroantimonats überein, daß sich zwangsläufig die Frage stellte, ob die Verwandtschaft so weit geht, daß beide Verbindungen in einer verwandten Kristallstruktur auskristallisieren. U.Müller und H.Bärnighausen⁽⁴⁹⁾ bestimmten die Kristallstruktur des Triazidocarbeniumhexachloroantimonats und fanden, daß in der monoklinen Elementarzelle vier Formeleinheiten untergebracht sind. Das Triazidocarbeniumkation ist in guter Näherung nur mit der Symmetrie C_3 beschreiben. Die Abweichungen von der Punktgruppe C_{3h} sind klein.

6.1.1 Kristalldaten

Durch langsames Zutropfen von Tetrachlorkohlenstoff zu einer gesättigten Lösung von Triazidocarbeniumhexachlorourant in Methylenchlorid wurden kleine, oft verzwilligte Kristalle erhalten, die Eiskristallen nicht unähnlich waren. Unter den ausgeschiedenen Kristallen wurde ein Bruchstück eines Kristalles abgetrennt, das etwa $0,06 \times 0,02 \times 0,16$ mm groß war. Das Blättchen wurde

unter Feuchtigkeitsausschluß in eine dünnwandige Quarzkapillare abgefüllt und, auf diese Weise vor Feuchtigkeit geschützt, vermessen.

Mehrere Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden angefertigt. Sie zeigten, daß die Kristalle für Röntgenuntersuchungen nicht sehr gut geeignet waren; wahrscheinlich liegen erhebliche Gitterstörungen vor. Trotzdem wurde die Strukturaufklärung versucht. Die Interpretation führte zur Aufstellung einer hexagonalen Elementarzelle. Mit Hilfe einer Guinier-Aufnahme konnten genauere Gitterkonstanten erhalten werden. Die feingeriebene Substanz wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in eine Quarzkapillare abgefüllt. Nach Beendigung der Belichtungszeit wurde, ebenfalls in eine Quarzkapillare abgefüllt, als Eichwerte die Reflexe von Quarz auf dem selben Film aufgenommen. Mit Hilfe von 32 koinzidenzfreien Linien wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate die Gitterkonstanten verfeinert. Tabelle 16 ermöglicht den Vergleich der berechneten und der beobachteten Werte für $\sin^2\theta$. Die Verfeinerung ergab folgende Werte für die Gitterkonstanten:

$$a = b = 8,199 \pm 0,002 \text{ \AA}; c = 6,435 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

$$\text{Volumen der Elementarzelle } V = 374,65 \text{ \AA}^3$$

Die auf den Röntgenaufnahmen beobachteten Reflexe zeigten keine systematischen Auslöschungen und weisen die Laue-

Symmetrie $3lm$ auf. Von allen Raumgruppen, die die hexagonale Symmetrie beschreiben, können unter diesen Umständen die Raumgruppen $P 312$ (Nr.149), $P 3lm$ (Nr.157) und $P \bar{3}lm$ (Nr.162) in Betracht kommen. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle wurden mit Hilfe der Rauminkremente⁽⁶²⁾ abgeschätzt und ergab, daß nur eine Formeleinheit in der Elementarzelle unterzubringen ist. Schon hier ist anzumerken, daß diese Befunde nicht mit der bekannten Molekularsymmetrie des $C(N_3)_3^+$ -Ions in Einklang zu bringen ist (siehe Diskussion der Strukturbestimmung).

Die Reflexintensitäten wurden an einem Vierkreis-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius mit monochromatischer $MoK\alpha$ -Strahlung gemessen. 237 Reflexe wurden registriert, von denen bei Laue-Symmetrie $3lm$ 121 kristallographisch unabhängig sind. 7 Reflexe davon wiesen eine von Null nicht zu unterscheidende Intensität auf. Nach der Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur wurde eine Absorptionskorrektur gerechnet. Der lineare Absorptionskoeffizient wurde nach folgender Beziehung erhalten.

$$\mu = \frac{n}{V} \sum \mu_i$$

n = Anzahl der Formeleinheiten, V = Zellvolumen,

$$\mu_i = \frac{\mu}{\rho} \frac{\text{Atomgewicht}}{N_L} = \text{atomarer Absorptionskoeffizient}$$

μ beträgt für eine Formeleinheit $113,7 \text{ cm}^{-1}$ (67).

Tabelle 16

Beobachtete und berechnete $\sin^2 \theta$ -Werte

h	k	l	beob.	ber.	$\Delta \cdot 10^{-5}$
1	0	0	0,01180	0,01177	3
0	0	1	0,01435	0,01433	2
1	0	1	0,02614	0,02610	5
1	1	0	0,03527	0,03530	-3
2	0	0	0,04714	0,04707	7
1	1	1	0,04958	0,04863	-5
2	0	1	0,06101	0,06140	-39
1	0	2	0,06905	0,06908	-3
2	1	0	0,08238	0,08237	1
1	1	2	0,09264	0,09261	3
2	1	1	0,09673	0,09670	3
2	0	2	0,10439	0,10438	1
3	0	0	0,10599	0,10591	9
3	0	1	0,12019	0,12023	-4
3	1	0	0,15286	0,15298	-12
2	2	1	0,15544	0,15554	-9
3	1	1	0,16725	0,16730	-5
2	0	3	0,17594	0,17602	-8
4	0	0	0,18874	0,18828	46
4	0	1	0,20245	0,20261	-16
3	2	1	0,23764	0,23791	-27
1	0	4	0,24099	0,24101	-2
4	1	0	0,24766	0,24712	54
4	1	1	0,26134	0,26144	-10
2	0	4	0,27596	0,27621	-35
3	2	2	0,28105	0,28089	16
5	0	0	0,29385	0,29419	-34
4	1	2	0,30439	0,30443	-3
2	1	4	0,31189	0,31161	27
4	2	1	0,34334	0,34382	-48
3	3	2	0,37541	0,37503	37
5	1	2	0,42187	0,42210	-23

6.1.2 Die Strukturbestimmung des $[C(N_3)_3]UCl_6$

Die Ortskoordinaten der schweren Atome Uran und Chlor konnten leicht aus einer dreidimensionalen Patterson - Synthese abgeleitet werden, was dadurch erleichtert wurde, daß diese Atome auf speziellen Lagen in den zu betrachteten Raumgruppen liegen müssen. Die erhaltenen Atomlagen erfüllen die Raumgruppe $P \bar{3}1m$. Das erhaltene Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Fehler - quadratsumme verfeinert. Nach einigen Verfeinerungszyklen ergab sich nur eine "Übereinstimmung von $R = 22,4$ ($R = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o$, wobei sich R auf die von Null verschiedenen Reflexe bezieht). Der Versuch, mit Hilfe der gewonnenen Daten eine Differenz-Fourier-Synthese zu rechnen, blieb erfolglos. Die C- und N-Atomlagen konnten nicht ermittelt werden.

An dieser Stelle wurde die Strukturbestimmung abgebrochen. Es erschien unwahrscheinlich, daß durch "Änderung der Temperaturfaktoren ein besserer R-Wert zu erhalten war. Der Versuch, empirisch die Atomlagen der leichten Atome zu bestimmen und mit diesen Koordinaten weitere Verfeinerungszyklen zu rechnen, lieferte in den besten Fällen den gleichen, sonst aber schlechtere R-Werte. Aus den Atomkoordinaten ergibt sich für den Uran - Chlor-Abstand ein Wert von $2,56 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$. Das Anion hat eine oktaedrische Molekülsymmetrie.

Tabelle 17

Atomkoordinaten des Anions und isotroper Temperatur -
parameter für Uran und Chlor

Position (Wyckoff)		x	y	z	B	[$\text{\AA}^2$]
U	1a	0	0	0	2,9	$\pm(0,8)$
Cl	6k	0,24(± 1)	0	0,24(± 1)	7,2	$\pm(2,6)$

6.1.3 Diskussion der Strukturbestimmung

Zwei Fragen müssen an dieser Stelle gestellt werden. Welche Aussagen läßt die etwas mißglückte Strukturbestimmung zu und welche Gründe führten dazu, die Untersuchung an diesem Punkt als hoffnungslos abzubrechen.

Mit Sicherheit liegen im kristallinen Triazidocarboniumhexachlorouranat die Anionen oktaederförmig vor. Der Abstand zwischen dem Uranatom und den Chloratomen wurde mit $2,56 \text{ \AA}$ bestimmt und ordnet sich damit zwanglos in die Reihe anderer Uranchlorbindungsabstände ein. Der U-Cl-Abstand im Uranhexachlorid wurde von Zachariasen mit $2,42 \text{ \AA}$ bestimmt.

Da mit abnehmender Oxidationszahl der effektive Ionenradius steigt, ist der größere UCl-Abstand im UCl_6^-

plausibel. Die berechnete Summe der Ionenradien nach Shannon und Prewitt ergibt den Wert von $2,57 \text{ \AA}$ (Summe der effektiven Ionenradien basierend auf $r(\text{VI O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$) und stimmt mit dem gefundenen gut überein⁽⁷⁰⁾.

Da die Reflexintensitäten vom Streuvermögen des Urans und Chlors beherrscht werden, sind die Strukturfaktorbeiträge von Kohlenstoff und Stickstoff nur gering. Wegen der geringen Qualität der Kristalle scheinen sie völlig unterzugehen. So führt die Indizierung auf eine durch die Lagen der Anionen hervorgerufenen hexagonale Elementarzelle. Wie schon erwähnt, ist die dreizählige Symmetrie des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ions nicht mit der Symmetrie der gefundenen Elementarzelle vereinbar. Es muß angenommen werden, daß die gefundene Zelle eine Unterstruktur darstellt, welche nur die UCl_6^- -Lagen zu erfassen gestattet. Die wahre Elementarzelle muß ein vielfaches dieser Unterzelle sein; wahrscheinlich ist die c-Achse zu verdoppeln oder zu versechsfachen, wobei die Unterzellen über eine Schraubenachse oder Gleitspiegelebene ineinander übergehen.

6.2 Die Röntgenstrukturuntersuchung des Uranpenta - chlorids

6.2.1 Kristalldaten

Eine Reaktionslösung, in der Uranhexachlorid und Chlorazid in Methylenchlorid umgesetzt worden waren (siehe 3.2), wurde abgefrittet (ca. 60 ml) und mit etwa der gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Im Laufe von acht Wochen kristallisierte aus dieser Lösung Uranpentachlorid aus. Die zum Teil sehr großen, tief rotbraunen Kristalle wiesen im Inneren oft erhebliche Hohlräume auf, die unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen waren. Zum Vermessen wurde ein, soweit es unter dem Mikroskop zu beurteilen ist, ungestörtes Kristallbruchstück, das etwa $0,200 \times 0,150 \times 0,025$ mm groß war, isoliert, und unter Luftabschluß in eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas abgefüllt und eingeschmolzen. So vor Hydrolyse und Zersetzung geschützt, wurden mehrere Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen angefertigt. Diese Aufnahmen zeigten, daß das so erhaltene Uranpentachlorid mit einer triklinen Elementarzelle kristallisiert. Die in der Literatur beschriebene Elementarzelle⁽¹¹⁾ ist dagegen monoklin. Nach einer Delaunay-Reduktion⁽⁷¹⁾ wurden folgende Werte für die Gitterkonstanten erhalten.

$$\begin{array}{lll} a = 7,071 \text{ \AA} & b = 9,645 \text{ \AA} & c = 6,350 \text{ \AA} \\ \alpha = 89,23^\circ & \beta = 117,36^\circ & \gamma = 104,92^\circ \end{array}$$

Für das Volumen der Elementarzelle errechnete sich:

$$V = 360,2 \text{ \AA}^3$$

Die Röntgendiagramme zeigten, wie bei trikliner Symmetrie zu erwarten ist, keine systematischen Auslöschungen. Welche der beiden möglichen triklinen Raumgruppen $P1$ oder $P\bar{1}$ zutrifft, konnte im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung zugunsten der letzteren entschieden werden. Über die Rauminkremente⁽⁶²⁾ wurde abgeschätzt, daß nur zwei Formeleinheiten UCl_5 in der Elementarzelle Platz haben.

6.2.2 Bestimmung der Interferenzintensitäten

Mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers der Firma Enraf-Nonius wurden bei Zimmertemperatur die Interferenzintensitäten gemessen. Es wurde dabei monochromatische $MoK\alpha$ -Strahlung verwendet (Graphitpressling als Monochromator, ω -scan, Meßbereich $\theta < 27^\circ$). Damit eine eventuelle Dejustierung des Kristalls bemerkt wurde, wurden die Reflexe 040 und $80\bar{4}$ als Kontrollreflexe alle 30 Min. gemessen. Nach der Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur⁽⁶³⁾ wurde nach dem Gausschen Näherungsverfahren für die Integration^(64,65) eine Absorptionskorrektur gerechnet. Mit dem Wert $\mu = 230,8 \text{ cm}^{-1}$ für den linearen Absorptionskoeffizienten⁽⁵⁸⁾ wurde für die

kürzeste Richtung mit sechs und für die übrigen Richtungen mit zehn Integrationspunkten gerechnet. Insgesamt wurden 1659 Reflexe registriert. Die Struktur - faktoren von 1302 kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden zur Strukturbestimmung benützt; davon waren 30 zu schwach, um registriert werden zu können ($F_o = 0$).

6.2.3 Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Koordinaten der Uranatome konnten einer dreidimensionalen Patterson-Synthese⁽⁶⁶⁾ entnommen werden. Eine mit diesen Koordinaten durchgeführte erste Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme⁽⁷²⁾ führte bereits zu einem Zuverlässigkeitsindex $R = \sum (F_o - F_c) / \sum F_o$ von 23%. Dabei war ein allgemeiner Temperaturfaktor $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ mit dem Wert $B = 1,5 \text{ \AA}^2$ angenommen worden.

Durch Anwendung der Minimumfunktion⁽⁷⁴⁾ auf den Uran-Uran-Vektor konnten aus der Patterson-Synthese auch noch drei der Chloratome eindeutig lokalisiert werden. Die Koordinaten der fehlenden Chloratome ergaben sich schließlich aus einer Differenz-Fourier-Synthese⁽⁶⁶⁾.

Das gewonnene Strukturmodell wurde durch Minimalisieren von $\sum w (F_o - F_c)^2$ in sechs Verfeinerungszyk-

len soweit verbessert, bis alle Parameterverschiebungen kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen waren. Dabei wurden die Gewichte w aus der Zählstatistik der Meßwerte berechnet⁽⁷³⁾. Der endgültige erreichte R-Wert beträgt 8,2% für die beobachteten und 8,5% bei Einschluß der unbeobachteten Reflexe. Den Rechnungen wurden die Atomformfaktoren nach Cromer und Mann⁽⁶⁷⁾ zugrunde gelegt; für alle Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren berechnet und für das Uran wurde die anomale Dispersion berücksichtigt⁽⁵⁸⁾. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 18

Atomkoordinaten von $(\text{UCl}_5)_2$ bei Zimmertemperatur

	x	y	z
U	0,2201 (4)	0,2192 (3)	0,1126 (4)
Cl(1)	-0,184 (2)	0,044 (2)	0,066 (3)
Cl(2)	0,396 (3)	0,151 (2)	0,511 (3)
Cl(3)	0,013 (3)	0,258 (2)	-0,301 (3)
Cl(4)	0,588 (3)	0,334 (2)	0,128 (3)
Cl(5)	0,185 (3)	0,436 (2)	0,265 (4)

Die in Klammern stehenden Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

Tabelle 19

Anisotrope Temperaturfaktoren und die zugehörigen Hauptachsen der Schwingungsellipsoide des $(\text{UCl}_5)_2$

	U	Cl(1)	Cl(2)	Cl(3)	Cl(4)	Cl(5)
β_{11}	0,0112 (6)	0,016 (4)	0,027 (6)	0,026 (6)	0,016 (5)	0,026 (6)
β_{22}	0,0085 (3)	0,010 (2)	0,175 (3)	0,016 (3)	0,016 (3)	0,012 (3)
β_{33}	0,0165 (7)	0,031 (6)	0,020 (6)	0,022 (6)	0,037 (7)	0,038 (8)
β_{12}	0,0014 (3)	0,002 (2)	0,009 (4)	0,007 (3)	0,000 (3)	0,006 (3)
β_{13}	0,0053 (5)	0,013 (4)	0,008 (5)	0,007 (5)	0,015 (5)	0,013 (6)
β_{23}	0,0004 (3)	-0,000 (3)	0,004 (3)	0,004 (3)	0,003 (4)	-0,000 (4)
r_1	0,134 (± 4)	0,15 (± 2)	0,17 (± 2)	0,18 (± 2)	0,14 (± 2)	0,20 (± 2)
r_2	0,167 (± 3)	0,20 (± 2)	0,23 (± 2)	0,24 (± 2)	0,24 (± 2)	0,21 (± 2)
r_3	0,201 (± 3)	0,23 (± 2)	0,26 (± 2)	0,25 (± 2)	0,28 (± 2)	0,26 (± 2)
χ_{r_1}		145 (± 24)	14 (± 13)	167 (± 19)	3 (± 11)	—
χ_{r_2}		123 (± 25)	86 (± 21)	100 (± 21)	87 (± 12)	—
χ_{r_3}		83 (± 19)	104 (± 13)	82 (± 17)	92 (± 9)	89 (± 24)

Der anisotrope Temperaturfaktor der Tabelle 19 hat die Form $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

Die Werte von r_i sind in [$\text{\AA}$] angegeben und entsprechen jeweils der Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat. Die mit χr_i bezeichneten Werte geben den Winkel in Grad zwischen der Ellipsoidhauptachse und der zugehörigen U-Cl-Bindung an bzw. bei Cl(1) den Winkel zur Richtung Cl(1)-Cl(1') an. Bei Cl(5) läßt sich nur die Richtung von r_3 angeben, weil das Schwingungsellipsoid um diese Achse rotationssymmetrisch ist.

Tabelle 20

Abstände und Winkel im $(\text{UCl}_5)_2$ -Molekül

Cl(1')-U-Cl(5)	170,4 $\pm$ 0,6	Cl(2)-U-Cl(3)	173,5 $\pm$ 0,8
U-Cl(1)-U'	101,0 $\pm$ 0,6	Cl(4)-U-Cl(5)	99,2 $\pm$ 0,8
Cl(1')-U-Cl(2)	87,4 $\pm$ 0,7	Cl(1')-U-Cl(3)	87,7 $\pm$ 0,7
Cl(1)-U-Cl(5)	91,5 $\pm$ 0,6	Cl(1')-U-Cl(4)	90,3 $\pm$ 0,7
Cl(1)-U-Cl(2)	87,4 $\pm$ 0,7	Cl(1)-U-Cl(3)	87,4 $\pm$ 0,7
Cl(1)-U-Cl(1')	78,9 $\pm$ 0,6	Cl(1)-U-Cl(4)	169,2 $\pm$ 0,6
Cl(2)-U-Cl(4)	91,6 $\pm$ 0,7	Cl(3)-U-Cl(5)	91,3 $\pm$ 0,8
Cl(2)-U-Cl(5)	92,6 $\pm$ 0,8	Cl(3)-U-Cl(4)	92,7 $\pm$ 0,8
Cl(2)-U-Cl(1')	86,7 $\pm$ 0,7	Cl(3)-U-Cl(1')	86,8 $\pm$ 0,7
U-Cl(1)	2,69 $\pm$ 0,02 $\text{\AA}$	U'-Cl(1)	2,69 $\pm$ 0,02 $\text{\AA}$
U-Cl(3)	2,44 $\pm$ 0,02 $\text{\AA}$	U-Cl(2)	2,44 $\pm$ 0,02 $\text{\AA}$
U-Cl(5)	2,42 $\pm$ 0,02 $\text{\AA}$	U-Cl(4)	2,43 $\pm$ 0,02 $\text{\AA}$
U-U'	4,160 $\pm$ 0,005 $\text{\AA}$	Cl(1)-Cl(1')	3,42 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$
Cl(1)-Cl(3)	3,55 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$	Cl(1)-Cl(2)	3,56 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$
Cl(1)-Cl(3')	3,56 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$	Cl(1)-Cl(2')	3,55 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$
Cl(3)-Cl(2)	3,88 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$	Cl(2)-Cl(3)	3,88 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$
Cl(1)-Cl(5)	3,67 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$	Cl(1)-Cl(4)	3,64 $\pm$ 0,03 $\text{\AA}$

6.2.4 Diskussion der Struktur

Die Auswertung der in den Tabellen 18,19,20 aufgeführten Ergebnisse zeigt, daß Uranpentachlorid auch in der triklinen Modifikation aus dimeren Molekülen $(\text{UCl}_5)_2$ besteht (Abb.14). Die Moleküle sind der kristallographischen Symmetrie entsprechend exakt zentrosymmetrisch; darüber hinaus erfüllen sie innerhalb der Fehlergrenzen die Punkt-Symmetrie mmm (D_{2h}). Die Molekülgestalt ist identisch mit der von G.S.Smith, Quintin Johnson und Robert E. Elson⁽¹¹⁾ bestimmten monoklinen Modifikation des $(\text{UCl}_5)_2$ und entspricht völlig dem molekularen Aufbau von $(\text{NbCl}_5)_2$, $(\text{TaCl}_5)_2$ ⁽⁶⁹⁾ und $(\text{MoCl}_5)_2$ ⁽⁶⁸⁾. In den genannten Arbeiten wurde die Molekularstruktur eingehend diskutiert und es soll daher an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden.

Der Vergleich der Kristallstrukturen von $(\text{NbCl}_5)_2$, $(\text{TaCl}_5)_2$, $(\text{MoCl}_5)_2$ und den beiden Modifikationen des $(\text{UCl}_5)_2$ geht am besten von der Packung der Chloratome aus. In allen Fällen handelt es sich um wenig Verzerrte dichteste Packungen von Chloratomen, in welchen bestimmten Oktaederlücken mit Metallatomen besetzt sind. Im Falle des monoklinen $(\text{UCl}_5)_2$ liegt eine kubisch dichteste, in den übrigen Fällen liegen hexagonal dichteste Kugelpackungen vor. Für die Verteilung der besetzten Oktaederlücken in der hexagonalen Packungsart

werden verschiedene Möglichkeiten verifiziert. Im Falle des triklinen $(\text{UCl}_5)_2$ ist die Verteilung so, daß zwischen jedem zweiten benachbarten Paar von Chlorschichten alle Oktaederlücken freibleiben, während bei den Pentachloriden des Niobs, Tantals und Molybdäns zwischen allen Chlorschichten besetzte Oktaederlücken zu finden sind. In der A-B-Terminologie heißt das, daß beim triklinen $(\text{UCl}_5)_2$ nur zwischen den Schichten A und B aber nie zwischen B und A Oktaederlücken besetzt sind. Bei den anderen werden Oktaederlücken zu gleichen Teilen zwischen A und B und B und A besetzt (vergl. Abb. 15). In allen Formen, bei denen die hexagonale Chlorpackung vorliegt, sind die intramolekularen Metall-Metall-Vektoren parallel zueinander und parallel zu den Chlorschichten ausgerichtet. Im monoklinen $(\text{UCl}_5)_2$ dagegen nehmen die Metall-Metall-Vektoren zwei fast senkrechte Richtungen zueinander ein.

Vergleicht man die Volumina der Elementarzellen der beiden Uranpentachlorid-Modifikation, so findet man, daß die beiden Moleküle den gleichen Raum beanspruchen ($360, 2\text{\AA}^3$ für die triklinische Form, $362 \text{\AA}^3$ für die monokline Form). Dies bedeutet, daß die Packungsdichte in beiden Fällen gleich groß ist.

Es ist zu vermuten, daß die monokline Form bei höheren, die triklinische bei tieferen Temperaturen die stabilere Modifikation ist. Die monokline wurde nämlich in geschlossenen Rohr durch langsames Abkühlen einer bei über 100°C gesättigten Tetrachlorkohlenstofflösung erhalten⁽¹¹⁾.

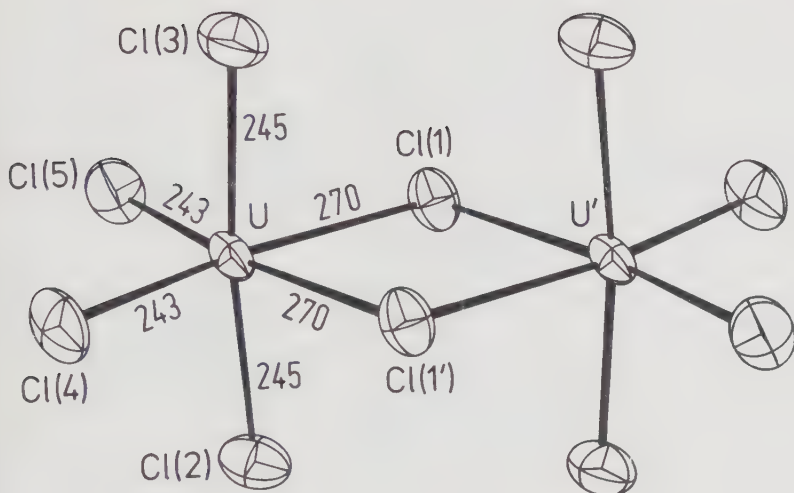


Abb.14 Molekülgestalt des dimeren Uranpentachlorids im kristallinen Zustand. Im Mittelpunkt des planaren Vier-rings befindet sich ein kristallographisches Symmetriezen-trum. Die Ellipsoide geben die thermische Schwingung der Atome wieder, wobei die Wahrscheinlichkeit, den Mittelpunkt des Atoms innerhalb des Ellipsoids anzutreffen, 50% beträgt.

Die triklin Form dagegen kristallisierte aus einer Lö - sung aus, die nie über Zimmertemperatur erwärmt wurde. Ein Stabilitätsunterschied beider Modifikationen in Ab - hängigkeit des Druckes ist wegen der gleichen Packungs - dichte nicht zu erwarten.

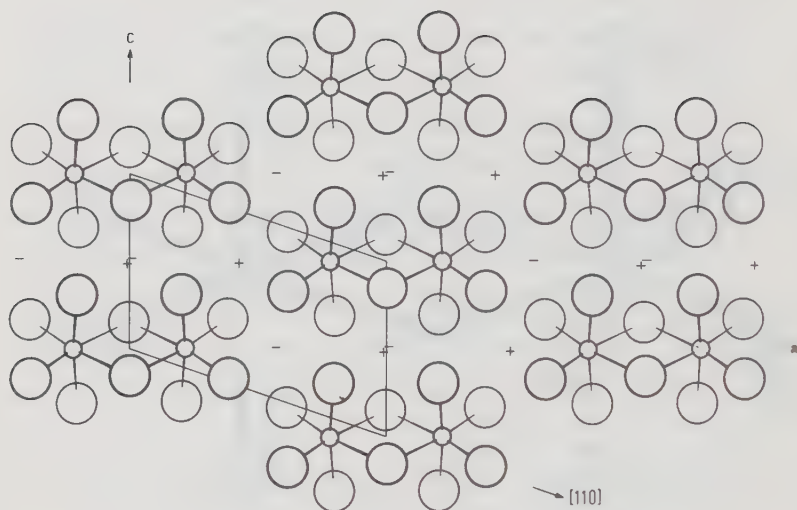


Abb.15 Ausschnitt aus der Kristallstruktur des triklinen Uranpentachlorids. Es wird ein Schichtenpaar A B der hexagonal dichtestgepackten Chloratome gezeigt. Die dünnen Kreise stellen die Chloratome der Schicht A dar, die dicken Kreise die der Schicht B. Die kleinen Kreise bezeichnen die Uranatome in den Oktaederlücken zwischen den Schichten A und B. + und - Zeichen symbolisieren die Lage der Uran - atome im darüber- bzw. darunterliegenden Schichtenpaar.

Tabelle 21 Beobachtete Strukturalfaktoren Fo und berechnete

Werte Fc für (UCL₅)₂

M	L	Fo	Fc	M	L	Fo	Fc	M	L	Fo	Fc	M	L	Fo	Fc	M	L	Fo	Fc				
4	0	8	22	6	1	4	26	4	1	6	40	4	2	52	54	-2	3	17	40				
2	0	7	37	34	7	1	4	20	-26	-1	8	0	7	-4	2	3	108	48	-1	3			
1	0	7	34	-21	8	1	4	48	-2	1	6	72	-6	3	109	-100	0	3	48	-9			
3	0	7	36	34	1	1	12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
5	0	7	30	43	-1	1	3	81	04	0	1	6	10	35	-4	3	83	83	2	1			
5	0	7	12	-15	-3	1	13	14	1	1	6	25	-3	3	67	71	3	1	45	-41			
5	0	7	18	-42	-1	1	13	14	1	1	6	25	-3	3	67	71	3	1	45	-41			
1	0	4	04	-57	-1	1	1	47	-46	-1	7	10	-18	-1	3	168	-140	5	1	0	11		
4	0	4	03	83	0	1	1	44	-5	1	7	32	3	3	19	15	6	1	42	49			
4	0	4	15	10	1	1	1	44	-5	1	7	32	3	3	19	15	6	1	42	49			
5	0	4	30	-43	2	1	3	109	-93	-2	1	7	25	-26	-1	1	100	87	-8	1			
6	0	4	39	-37	3	1	3	109	-93	-2	1	7	25	-26	-1	1	100	87	-8	1			
2	0	4	28	23	4	1	3	109	-93	-2	1	7	25	-26	-1	1	100	87	-8	1			
8	0	4	08	44	5	1	3	109	-93	-2	1	7	25	-26	-1	1	100	87	-8	1			
1	0	4	09	46	39	6	1	3	109	-93	-2	1	7	25	-26	-1	1	100	87	-8	1		
4	0	4	05	40	7	1	3	109	-93	-2	1	7	25	-26	-1	1	100	87	-8	1			
3	0	4	09	87	58	8	1	3	109	-93	-2	1	7	25	-26	-1	1	100	87	-8	1		
4	0	4	05	34	-26	-5	1	2	59	83	-4	2	7	31	-36	-4	2	4	101	03	1		
0	0	4	05	00	-61	-4	1	2	59	83	-4	2	7	31	-36	-4	2	4	101	03	1		
1	0	4	10	11	0	1	2	210	214	2	2	2	43	-95	1	4	65	58	5	3			
2	0	4	04	76	12	1	2	27	26	4	2	7	20	-27	2	4	20	19	-1	5			
3	0	4	04	26	25	2	1	27	106	5	2	6	36	34	2	4	50	51	-8	3			
4	0	4	04	06	70	3	1	27	67	73	6	1	26	34	2	4	50	51	-8	3			
5	0	4	04	38	-37	4	1	2	69	81	7	2	6	10	-12	-6	2	3	61	-62	0		
6	0	4	04	40	48	5	1	2	117	114	8	2	6	10	-12	-6	2	3	61	-62	0		
7	0	4	04	28	28	6	1	2	117	114	8	2	6	10	-12	-6	2	3	61	-62	0		
1	0	3	103	80	7	1	2	41	-46	-1	2	5	92	94	-3	2	3	10	-37	15	19		
2	0	3	02	78	-7	1	1	27	-86	1	2	5	93	98	-2	2	3	33	-37	2	10		
3	0	3	02	38	-21	1	1	27	-86	1	2	5	93	98	-2	2	3	33	-37	2	10		
4	0	3	02	32	-58	-1	1	27	-86	1	2	5	93	98	-2	2	3	33	-37	2	10		
5	0	3	02	32	-58	-1	1	27	-86	1	2	5	93	98	-2	2	3	33	-37	2	10		
6	0	3	02	32	-58	-1	1	27	-86	1	2	5	93	98	-2	2	3	33	-37	2	10		
7	0	3	02	32	-58	-1	1	27	-86	1	2	5	93	98	-2	2	3	33	-37	2	10		
8	0	3	02	32	-58	-1	1	27	-86	1	2	5	93	98	-2	2	3	33	-37	2	10		
9	0	3	02	32	-58	-1	1	27	-86	1	2	5	93	98	-2	2	3	33	-37	2	10		
1	0	2	7	84	-1	1	1	105	100	-3	2	4	30	-29	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
2	0	2	78	-28	29	0	1	111	120	-2	2	4	31	-70	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
3	0	2	78	-28	29	0	1	111	120	-2	2	4	31	-70	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
4	0	2	78	-28	29	0	1	111	120	-2	2	4	31	-70	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
5	0	2	78	-28	29	0	1	111	120	-2	2	4	31	-70	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
6	0	2	78	-28	29	0	1	111	120	-2	2	4	31	-70	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
7	0	2	78	-28	29	0	1	111	120	-2	2	4	31	-70	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
8	0	2	78	-28	29	0	1	111	120	-2	2	4	31	-70	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
9	0	2	78	-28	29	0	1	111	120	-2	2	4	31	-70	-5	4	24	20	5	1	28	-22	
1	0	1	14	118	-1	1	1	205	-243	0	2	4	87	91	-1	2	4	87	91	-1	2	4	
2	0	1	40	92	3	1	1	11	11	1	2	4	13	15	3	2	4	23	19	-4	3	7	
3	0	1	40	92	3	1	1	11	11	1	2	4	13	15	3	2	4	23	19	-4	3	7	
4	0	1	40	92	3	1	1	11	11	1	2	4	13	15	3	2	4	23	19	-4	3	7	
5	0	1	40	92	3	1	1	11	11	1	2	4	13	15	3	2	4	23	19	-4	3	7	
6	0	1	40	92	3	1	1	11	11	1	2	4	13	15	3	2	4	23	19	-4	3	7	
7	0	1	40	92	3	1	1	11	11	1	2	4	13	15	3	2	4	23	19	-4	3	7	
8	0	1	40	92	3	1	1	11	11	1	2	4	13	15	3	2	4	23	19	-4	3	7	
9	0	1	40	92	3	1	1	11	11	1	2	4	13	15	3	2	4	23	19	-4	3	7	
1	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
2	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
3	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
4	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
5	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
6	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
7	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
8	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
9	0	0	2	34	-21	1	1	32	33	2	2	4	1	-96	-7	2	4	1	-15	-2	3	7	
1	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
2	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
3	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
4	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
5	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
6	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
7	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
8	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
9	0	0	1	182	-105	-6	1	0	34	39	7	2	4	4	-48	-48	-3	2	4	3	3	7	
1	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
2	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
3	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
4	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
5	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
6	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
7	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
8	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
9	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
1	0	0	0	99	103	3	1	0	83	78	4	2	3	102	-101	-4	2	3	102	-101	-4	2	3
2	0	0																					

Fortsetzung von Tabelle 21

M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC			
-1	0	-6	34	-32	-0	6	1	19	-19	4	7	-5	24	23	-3	1	2	35	-35	1	8	-1	45	84	-4	9	-2	27	75	-2	1	-2	21	-21			
5	0	-6	17	-18	-7	8	1	35	-68	-5	7	-4	29	-24	-8	1	2	51	-2	8	1	34	17	-3	9	-7	51	-45	-8	1	1	36	34				
1	0	-6	10	21	-0	0	1	39	58	-7	-4	28	-27	-3	1	2	86	83	3	8	-1	14	-15	-2	9	-2	2	-10	-4	-10	-1	17	11				
4	0	-6	35	-39	-5	6	1	21	-23	-1	7	-4	35	33	-2	1	2	28	-95	4	8	-1	11	-17	-1	9	-2	44	-36	-1	-10	-1	38	-29			
-3	0	-5	19	29	-5	8	1	23	-23	8	7	-4	45	44	-1	2	86	-68	8	7	-4	17	-14	1	9	-7	41	-42	-2	-10	-1	28	-18				
-1	0	-5	22	-24	-4	6	1	47	-81	1	7	-4	16	-14	1	2	50	52	-5	8	1	31	-27	2	9	-2	28	27	-1	-10	-1	24	21				
1	0	-5	51	-51	-4	6	1	42	-41	2	7	-4	38	-40	3	1	2	31	-31	-4	8	1	43	47	3	9	-2	79	-75	-8	-10	-1	46	37			
3	0	-5	34	-37	-3	9	1	9	11	4	7	-4	38	-40	-8	3	23	33	-3	8	-1	41	78	-8	9	-1	40	-41	7	10	-1	31	-30				
9	0	-5	27	26	-2	0	1	67	60	5	7	-4	24	23	-7	1	3	23	-22	-2	8	1	24	-22	4	9	-1	45	39	-6	-10	0	18	15			
-4	0	-6	36	35	-1	0	1	1	7	-5	7	-3	27	24	-8	1	3	48	-48	-1	8	-1	55	-54	-3	9	-1	22	18	-5	-10	0	10	16			
-3	0	-6	7	7	0	0	1	64	-69	-3	7	-3	35	-35	-5	1	3	88	68	1	8	1	53	-52	9	-1	51	-43	-8	-10	0	11	-14				
-2	0	-4	30	-40	1	8	1	25	-28	-1	7	-3	58	56	-3	1	3	23	24	7	8	1	13	14	-1	-1	90	-50	-7	-10	0	49	-37				
-1	0	-6	38	-37	2	0	1	45	-48	1	7	-3	48	-49	-2	1	3	52	-52	3	8	1	25	33	0	-1	29	25	-3	-10	0	8	5				
5	0	-4	37	37	3	0	1	41	43	7	7	-3	33	-36	3	1	3	30	31	-7	8	1	21	-24	1	9	-1	38	37	-1	-10	0	42	35			
1	0	-4	55	-57	4	0	1	26	-25	3	7	-3	25	24	1	1	3	41	-45	-6	8	1	57	-53	3	9	-1	31	-34	1	10	0	35	-35			
2	0	-4	19	24	-7	6	2	54	33	4	7	-3	35	38	-7	1	4	36	-35	-5	8	1	6	3	-7	9	1	31	-28	-7	10	0	1	6			
3	0	-4	44	-49	-5	8	2	55	-50	-6	7	-2	23	23	-9	1	4	28	-29	-4	8	1	63	61	-8	9	-1	24	-25	-6	-10	1	27	22			
9	0	-4	34	40	-4	6	2	31	-31	-6	7	-2	50	-47	-5	1	4	33	33	-3	8	1	28	24	-5	9	-1	32	28	-4	-10	1	34	-28			
-5	0	-3	23	24	-3	6	2	52	34	-3	7	-2	10	-29	-4	1	4	12	18	-2	8	1	61	-54	4	9	-1	45	40	-2	-10	1	34	70			
-4	0	-3	39	38	-2	8	2	83	86	-2	7	-2	38	37	-3	1	4	23	-24	-1	8	1	51	-49	-2	9	-1	64	-55	-1	-10	1	20	23			
-3	0	-3	24	-26	-1	0	2	33	-35	-1	7	-2	25	26	-2	1	4	48	-49	0	8	1	35	36	0	9	-1	49	44	-4	-10	1	22	-19			
-2	0	-3	80	-88	0	6	2	54	-57	1	7	-2	68	-69	3	1	4	45	42	1	8	1	44	40	2	9	-1	26	-28	1	10	1	35	-34			
0	0	-3	59	57	2	8	2	52	55	-7	7	-2	48	50	-7	1	5	17	-19	3	8	1	33	-35	3	9	-1	24	-25	-7	-10	2	26	17			
1	0	-3	56	35	3	6	2	27	26	3	7	-2	31	-31	-3	1	5	32	31	-7	8	1	39	-37	-7	9	-1	23	-18	-6	-10	2	57	27			
2	0	-3	53	-57	-8	0	3	33	33	-7	7	-1	22	22	-3	1	5	35	-38	-6	8	2	27	-28	-5	9	-1	48	42	-4	-10	2	34	-20			
3	0	-3	63	-65	-7	6	3	32	33	-6	7	-1	32	31	-1	1	5	28	28	-5	8	2	55	54	-4	9	-1	12	-12	-2	-10	2	43	35			
4	0	-3	29	31	-6	0	3	31	-30	-4	7	-1	26	-26	-7	1	6	10	-11	-4	8	2	11	16	-3	9	-1	44	-39	-1	-10	2	18	16			
5	0	-3	30	33	-5	8	3	47	-69	-4	7	-1	24	-22	-6	1	6	22	22	-3	8	2	21	-19	-1	9	-1	32	10	-1	-10	2	20	-29			
6	0	-3	0	-3	-3	8	3	48	72	-3	7	-1	0	5	-5	1	6	25	-28	-2	8	2	84	-82	0	9	-1	44	42	-7	-10	3	32	28			
-6	0	-2	0	0	-2	0	3	20	41	-2	7	-1	67	65	-3	1	6	21	-25	0	8	2	46	47	2	9	-1	35	-34	-5	-10	3	35	-29			
-5	0	-2	65	63	-1	6	3	55	-59	6	7	-1	55	-57	2	8	2	25	-23	2	8	1	31	-31	-6	9	-1	25	20	-4	-10	3	39	-31			
-4	0	-2	15	15	0	0	3	61	-61	2	7	-1	38	43	-2	8	5	0	-1	-5	6	1	43	45	-5	9	-1	2	13	-4	-10	3	25	21			
-3	0	-2	57	-57	1	6	3	31	36	3	7	-1	43	-48	-1	8	5	27	-27	-3	8	1	46	-42	-4	9	-1	21	-18	-2	-10	4	34	30			
-2	0	-2	43	-44	2	6	1	33	39	4	7	-1	23	-25	9	8	5	13	13	-1	8	1	34	32	-3	9	-1	43	-36	-5	-10	4	41	-33			
-1	0	-2	51	55	-8	6	4	46	48	5	7	-1	31	-37	1	8	5	35	-29	3	8	1	33	34	-2	9	-1	7	14	11	-3	-10	4	34	28		
0	0	-2	89	91	-6	6	4	55	-56	-7	7	0	33	30	2	8	5	30	-31	1	8	1	25	-19	-1	9	-1	2	46	41	-7	-10	4	27	-19		
1	0	-2	20	-20	-5	6	4	39	-35	-6	7	0	6	8	3	8	5	19	-18	4	8	1	23	-19	1	9	-1	2	34	-34	0	-10	4	34	24		
2	0	-2	58	-66	-4	6	4	45	48	-5	7	0	41	-39	-4	8	4	27	-24	-7	8	1	14	-12	-8	9	-1	32	25	-3	-10	4	29	-28			
3	0	-2	11	-12	-3	6	4	55	57	-4	7	0	30	-29	-2	8	4	26	-22	-6	8	1	28	24	-4	9	-1	30	-38	-3	-10	4	22	33	25		
4	0	-2	47	53	-1	6	4	59	-61	-3	7	0	44	-43	-1	8	4	33	35	-5	8	1	26	-22	-3	9	-1	26	-22	1	-10	4	21	-21			
5	0	-2	18	21	1	6	4	39	41	-2	7	0	52	53	1	8	4	47	-43	-4	8	1	21	-20	-2	9	-1	34	30	-4	-10	4	11	-1	28	-20	
-7	0	-1	23	-21	-0	6	5	20	20	-1	7	0	38	-33	3	8	4	34	35	-3	8	1	30	-30	-1	9	-1	3	27	24	-2	-10	4	1	25	20	
-6	0	-1	35	35	-7	6	5	25	-26	0	7	0	55	-57	-3	8	3	0	-6	-2	8	1	14	12	-7	9	-1	6	24	21	-1	-10	4	1	34	24	
-5	0	-1	61	42	-6	6	5	27	-30	1	7	0	17	11	-2	8	3	52	47	-1	8	1	45	39	-6	9	-1	4	45	34	0	-10	4	1	17	-14	
-4	0	-1	28	-27	-4	6	5	50	53	2	7	0	48	-47	-1	8	3	9	11	-8	8	1	29	27	-5	9	-1	4	25	-10	1	-10	4	1	31	-20	
-3	0	-1	53	-54	-2	6	5	41	-42	4	7	0	36	35	-2	8	3	42	-37	-4	8	1	33	-32	-4	9	-1	4	37	-32	-5	-10	4	1	12	-11	
-2	0	-1	0	0	-2	8	5	41	-42	-8	7	1	24	23	1	8	3	8	-10	-3	8	1	25	-24	-2	9	-1	4	38	34	-4	-10	4	1	27	-20	
-1	0	-1	86	92	0	6	5	26	26	-7	7	1	30	28	2	8	3	28	28	-7	8	1	25	26	-7	9	-1	5	35	35	-2	-10	4	1	30	29	
0	0	-1	22	26	0	6	5	26	26	-6	7	1	24	-24	3	8	3	39	41	-1	8	1	25	25	-5	9	-1	5	32	-27	0	-10	4	1	33	-27	
1	0	-1	62	-68	-7	6	6	27	-25	-5	7	0	79	-74	-5	8	2	34	-36	-8	8	1	32	35	-4	9	-1	9	29	-25	-5	-10	4	1	31	-24	
2	0	-1	35	36	-5	6	6	26	24	-4	7	1	8	10	-4	8	2	25	-23	-8	8	1	33	-30	-1	9	-1	10	-4	30	-23	-4	-10	4	1	35	-25
3	0	-1	47	50	-3	6	6	19	-17	-3	7	1	61	60	-3	8	2	29	27	0	9	1	28	-21	-1	10	-4	34	27	-3	-10	4	1	27	19		
4	0	-1	24	23	-																																

III EXPERIMENTELLER TEIL

1. Arbeitsweise

Die Verbindungen des Urans mit Chlor in den höheren Oxidationsstufen sind äußerst luftempfindlich, da sie sofort hydrolysieren. Alle Reaktionen wurden deshalb unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Stickstoff wurde mit Hilfe eines Cr^{2+} -Oxidkatalysators⁽⁷⁵⁾, der auf Silikagel aufgezogen war, auch von Sauerstoff befreit. Die bei den Reaktionen verwendeten chlorierten Lösungsmittel wurden vor jeder Reaktion unter Stickstoffatmosphäre etwa eine Stunde lang über P_4O_{10} , über dem sie auch aufbewahrt wurden, unter Rückfluß gekocht. Die benutzten Reaktionsgefäße wurden im Hochvakuum ausgeheizt, und anschließend mit Stickstoff gefüllt. Konnte nicht evakuiert werden, wurden unter fließendem Stickstoff die Reaktionsgefäße ausgeheizt. Die Reaktionen mit Chlorazid wurden in einem von K. Dehnicke⁽⁷⁾ eingeführten Reaktionsgefäß durchgeführt. Bei diesen Reaktionen wurde versucht unter standardisierten Bedingungen zu arbeiten⁽⁷⁶⁾. Die zur Umsetzung benötigten Chloride $(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$, $(\text{Ph}_4\text{As})\text{Cl}$ und $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ wurden bei 100°C 24 Std. lang im Hochvakuum getrocknet.

1.1 Darstellung des Uranhexachlorid (MG 450,748)

23g eines Uranoxidgemisches (ca. 82% Uran) wurden mit 1,1 g Aktivkohle verrieben und in einem Reaktionsgefäß (siehe Abb.16) auf 380°C erhitzt. Nachdem eine Viertelstunde mit N₂ gespült worden war, wurde etwa 60 Std. lang ein gleichmäßiger über P₄O₁₀ getrockneter Chlorstrom, dem etwas CCl₄-Dampf zugefügt wurde, durchgeleitet. An dem Kühlfinger schlug sich ein braungefärbtes Uranchlorid-Gemisch ab, welches dreimal im Hochvakuum bei 10⁻⁴ Torr sublimiert wurde, indem langsam von 80°C auf 140°C aufgeheizt wurde. Uranhexachlorid fiel in tiefgrünen Kristallen an.

Ausbeute: ca. 12g UCl₆ (36% bezogen auf Uran)

Analyse :		U		Cl	
berechnet:	gefunden:	berechnet:	gefunden:	berechnet:	gefunden:
52,81	50,6%	47,19%	46,1		

Die quantitative Uranbestimmung erfolgte mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzmethode.

Die mit Hilfe der Debey-Scherer-Methode erhaltenen $\sin^2 \theta$ Werte der Reflexe wurden mit denen, die Zachariasen (15) berichtete, verglichen.

Tabelle 22

Debye-Scherer-Reflexe des Uranhexachlorids

h	k	l	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta (15)$
0	0	1	0,01659	0,0164
1	1	0	0,01911	0,0198
1	0	1	0,02005	
1	1	1	0,02312	0,0230
				0,0360
2	0	1	0,04309	0,0429
3	0	0	0,05993	0,0596
2	1	1	0,06277	0,0624
3	0	1	0,07611	0,0758
2	2	0	0,07962	0,0791
1	1	2	0,08563	0,0850
3	1	1	0,10247	0,1020
4	0	1		0,1219
3	0	2	0,12512	0,1245
4	1	0	0,13912	0,1384
3	2	1		0,1414
2	2	2	0,14497	0,1446
1	0	3		0,1531
2	0	3		0,1730
3	3	0	0,17847	0,1778
5	0	1		0,1811
2	1	3	0,19327	0,1929
4	2	1	0,20449	0,2037
5	1	1	0,21393	0,2191

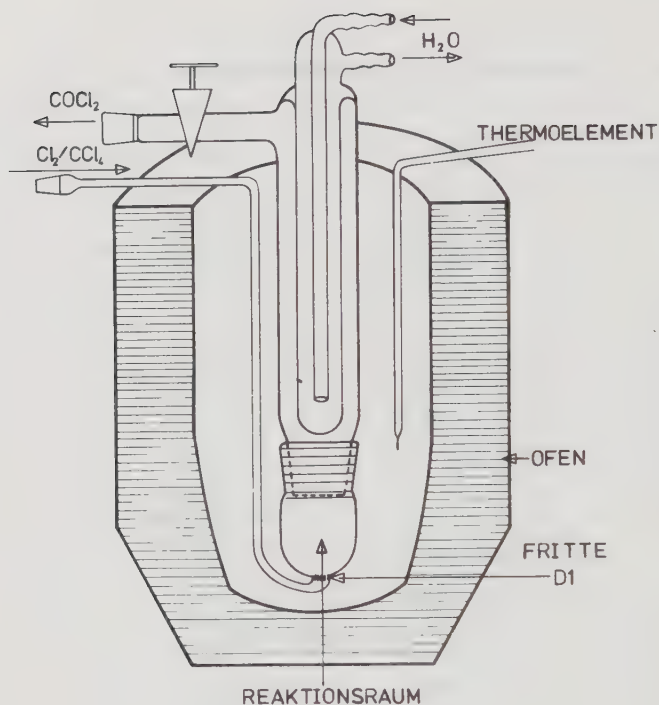


Abb.16 Reaktionsgefäß und Anordnung zur Darstellung eines Uranchloridgemisches ($\text{UCl}_5/\text{UCl}_6$). Der sich im Ofen befindliche Schliff wurde mit Hilfe von Asbestpapier abgedichtet und geschützt.

1.2 - Darstellung des Tetraphenylarsoniumhexachloro- uranats (MG 834,094)

0,966 g (= 0,214mMol) Uranhexachlorid wurden mit 0,884 g (= 0,211mMol) Tetraphenylarsoniumchlorid eingewogen. Eine eintretende Gelbfärbung zeigte an, daß die Reaktion schon im festen Zustand begann. Beim Zuzügen von 30 ml Methylenchlorid trat unter Aufschäumen (Cl_2 -Entwicklung) eine heftige Reaktion ein, die nach einigen Sekunden beendet war. Aus der gelben Lösung ließen sich mit 40 ml CCl_4 ca. 1,5g (= 85% Ausbeute bezogen auf UCl_6) gut kristallisiertes Tetraphenylarsoniumhexachlorouranat, welches tiefgelb gefärbt war, ausfällen.

Analyse:	U	Cl	C	H
berechnet:	28,54%	25,5%	34,56%	2,42%
gefunden :	29,3 %	25,8%	34,1 %	2,9 %

Schmelzpunkt: 218°C (224°C (21))

In Tabelle 22 sind die $\sin^2\theta$ -Werte aus einer Debey-Scherer-Aufnahme angegeben.

1.2.2 Darstellung des Tetramethylammoniumhexachloro- uranats (MG 524,895)

1,19 g (= 0,264mMol) Uranhexachlorid und 0,307 g

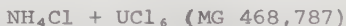
(= 0,280mMol) Tetramethylammoniumchlorid wurden eingewogen, und mit ca. 40ml Methylenchlorid versetzt. Nach ca. 10 Min. war die Reaktion beendet. Der angefallene Bodenkörper war pulveriges $(\text{Me}_4\text{N})\text{UCl}_6$. Durch Zugabe von CCl_4 konnte es in kristallisierter Form fast vollständig ausgefällt werden, wobei tiefgelbe Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 1,4 g (= 94% bezogen auf eingesetztes UCl_6).

Analyse:	U	N	Cl	C	H
berechnet:	45,35%	2,67%	40,53%	9,15%	2,3%
gefunden :	44,2 %	2,92%	40,1 %	9,34%	2,4%

Schmelzpunkt: 323°C Beginn der Zersetzung, die bei 350°C vollständig war (345°C (21)).

In Tabelle 22 sind die $\sin^2\theta$ -Werte der Debey-Scherer-Aufnahmen angegeben.

1.2.3 Darstellung des Ammoniumhexachlorouranats aus



0,924 g (= 0,1971mMol) Uranhexachlorid und 0,106 g (= 0,1983mMol) Ammoniumchlorid wurden eingewogen, und mit 30ml Methylenchlorid versetzt. Nach drei Tagen begann sich ein gelbes Pulver an der Glaswand des Kolbens abzusetzen. Nach 20 Tagen wurde die Reaktion, die immer noch nicht beendet war, abgebrochen.

NH_4UCl_6 läßt sich im Gegensatz zu NH_4Cl durch vorsichtiges Schütteln sofort aufwirbeln und konnte so durch Dekantieren abgetrennt werden. Durch Abfritten gelang es, das gelbe Pulver zu isolieren.

Analyse:	berechnet:	gefunden:
Cl	45,38%	44,7%

1.3 Darstellung des Triazidocarbeniumhexachlorouranats (MG 588,822)

3,28 g (= 0,725mmol) UCl_6 wurden in ca. 60ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. In die Lösung wurde 40-45 Min. lang ein Chlorazidgasstrom unter standardisierten (76) Bedingungen eingeleitet. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht stehen gelassen. Nach 14 Std. hatte sich die braune Reaktionslösung entfärbt und es wurde ein gelber Niederschlag erhalten. Der Reaktionskolben stand unter erheblichen Gasdruck (Cl_2). Um die Reaktion zu beschleunigen, kann man die Reaktionslösung auch unter Rückfluß kochen. Der größte Teil des Niederschlages löste sich in ca. 40ml Methylenchlorid mit gelber Farbe auf. Der unlösliche Bodenkörper wurde durch Abfritten entfernt. Aus der gelben Methylenchloridlösung wurde mit Tetrachlorkohlenstoff kristallines $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{UCl}_6$ ausgefällt, das abfiltriert und

im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 2,1 g (= 49% bezogen auf eingesetztes UCl_6)

Analyse :	U	Cl	N	C
berechnet:	40,42	36,13%	21,41%	2,04%
gefunden:	40,7	34,8	20,1	3,2 %

Diese Analyse wurde im Microanalytischen Laboratorium Alfred Bernhardt, 5251 Elbach durchgeführt.

Schmelzpunkt: Beim langsamen Erhitzen tritt ab 132°C Zersetzung ein (Rotverfärbung). Ab 185°C beginnen die roten ^A Zersetzungsprodukte zu schmelzen.

Beim schnellen Erhitzen tritt bei 140°C die Zersetzung mit einer heftigen Explosion ein.

1.4 Darstellung des Ammoniumhexachlorouranats aus UCl_6 und ClN_3 in 1.2-Dichloräthan (MG 468, 787)

2,6 g (= 0,62mMol) Uranhexachlorid wurden in ca. 50ml 1.2-Dichloräthan gelöst. Unter Standardbedingungen ⁽⁷⁶⁾ wurde bei $80-87^\circ\text{C}$ ein Chlorazidgasstrom eingeleitet. Nach $2\frac{1}{2}$ Std. wurde, nachdem sich die Lösung entfärbt hatte, ein gelber, pulvriger Niederschlag erhalten, der abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 2,4 g fast theoretische Ausbeute

Analyse:	H	N	U	Cl
berechnet:	0,85	2,99	50,78%	45,38%
gefunden:	2,2	4,4	48,7	44,2 %

1.5 Darstellung des Urannitridchlorids (MG 358,396)

1,83 g (= 0,4mmol) Uranhexachlorid wurden in ca. 40ml Methylenchlorid gelöst. Unter Standardbedingungen wurde 25 Min. lang ein Chlorazidgasstrom eingeleitet. Anschließend wurde abgefrittet und mit ca. 40-50ml über Lithiumalanat getrocknetem n-Hexan versetzt. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0,8 g eines beigen Pulvers, das dem Wolfram-nitridchlorid nicht unähnlich sah(= 56% bezogen auf eingesetztes UCl_6).

Analyse:	N	Cl
berechnet:	3,91%	29,68%
gefunden:	3,24%	32,7 %

IR-spektroskopisch war $(\text{NH}_4)\text{UCl}_6$ als Verunreinigung nachweisbar.

Schmelzpunkt: Die Substanz schmilzt unter 500°C nicht.

Eine kontinuierliche Verfärbung zeigt Zersetzung an.

1.6 Darstellung des Uranpentachlorids (MG 415,295)

4,3 g (= 0,965mmol) Uranhexachlorid wurden in einer Lösung von 20ml Methylenchlorid und 20ml Tetrachlorkohlenstoff und 6 Wochen stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit

wurde entstandenes HCl-Gas entfernt, damit kein Überdruck im Kolben entstand. Es schieden sich rubinfarbene Kristalle aus, die mit denen aus der Reaktion 2.3 identisch waren.

Analyse: Cl

berechnet: 43,68%

gefunden: 42,3 %

Schmelzpunkt: 230°C unter Zersetzung (in Quarzkapillare eingeschmolzen)

1.7 Darstellung des Ammoniumhexachlorouranats aus UCl_6 und ClN_3 in H_2CCl_2 (MG 468,787)

1g Uranhexachlorid wurde in ca. 30ml Methylenchlorid aufgelöst und ca. 15 Min. lang ein Chlorazidgasstrom⁽⁷⁶⁾ durchgeleitet. Die Reaktionslösung wurde abgefrittet. Nach etwa 3 Tagen schieden sich tief gelborange Kristalle ab. Ausbeute: (ca. 200mg)

Diese Darstellung eignet sich nicht, um möglichst viel Substanz in großer Reinheit zu erhalten. Auf diesem Weg konnten aber gut ausgebildete Kristalle, die sich zu röntgenographischen Untersuchungen eignen, erhalten werden.

1.8 Darstellung der Uranchloridazide

In eine Lösung von UCl_6 in Methylenchlorid wurde rasch ein über Phosphorptoxid getrockneter und mit Stickstoff verdünnter Chlorazidgasstrom eingeleitet (ca. 5-6 Blasen pro Sek.), bis die Reaktionslösung fast farblos war. Am Einleitungsrohr bildeten sich während der Reaktion schwarze Kristalle. Durch Abfiltrieren konnte ein braunschwarzes, sehr explosives Pulver erhalten werden. Das IR-Spektrum und die Chloridanalyse zeigten, daß ein Gemisch von UCl_5N_3 und $\text{UCl}_4(\text{N}_3)_2$ vorlag.

Analyse:		Cl
berechnet:	(UCl_5N_3)	38,8%
berechnet:	$(\text{UCl}_4(\text{N}_3)_2)$	30,6%
gefunden:		33,2%

Tabelle 23

Debye-Scherer-Aufnahmen der Verbindungen $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$,

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{UCl}_6$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{UCl}_6$.

$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{UCl}_6$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{UCl}_6$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$
$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$
m 0,0051	m 0,0012	sst 0,0029	m 0,013
m 0,0077	m 0,0019	s 0,0031	s 0,0016
s 0,0085	m 0,0022	s 0,0033	sst 0,0018
sst 0,0104	s 0,0025	m 0,0044	m 0,0022
ss 0,0148	sst 0,0027	m 0,0047	m 0,0029
st 0,0183	m 0,0033	st 0,0059	m 0,0035
s 0,0205	m 0,0035	s 0,0068	s 0,0038
m 0,0237	s 0,0037	ss 0,0076	m 0,0040
m 0,0264	sst 0,0039	ss 0,0080	m 0,0049
ss 0,0294	m 0,0046	s 0,0088	sst 0,0053
m 0,0318	ss 0,0052	s 0,0099	m 0,0059
s 0,0345	m 0,0059	s 0,0116	m 0,0064
ss 0,0402	st 0,0066	m 0,0123	m 0,0072
s 0,0413	ss 0,0072	s 0,0145	sst 0,0063
m 0,0460	ss 0,0076	s 0,0153	sst 0,0088
m 0,0486	sst 0,0083	ss 0,0166	m 0,0098
m 0,0515	ss 0,0087	ss 0,0176	st 0,0107
ss 0,0542	st 0,0093	ss 0,0183	s 0,0115
s 0,0571	st 0,0153	m 0,0198	m 0,0134
ss 0,0600	m 0,0114	ss 0,0243	st 0,0150
ss 0,0628	ss 0,0135	ss 0,0261	m 0,0162
s 0,0718	m 0,015	s 0,0292	ss 0,0172
ss 0,0749	s 0,0164	ss 0,0359	ss 0,0180

Tabelle 23

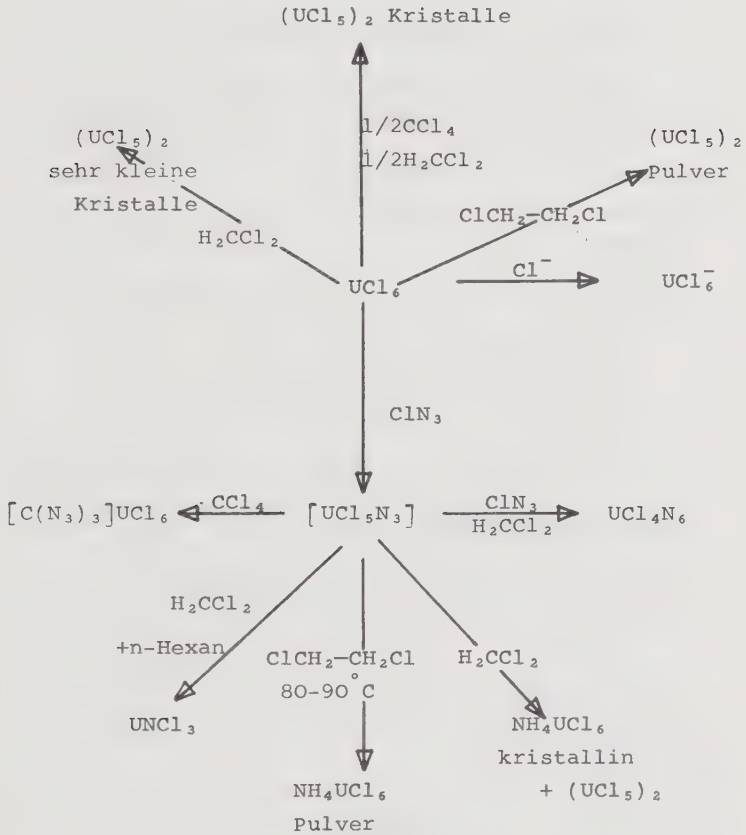
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ $\sin^2\theta$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{UCl}_6$ $\sin^2\theta$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{UCl}_6$ $\sin^2\theta$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ $\sin^2\theta$
s 0,0780	s 0,0176	ss 0,0401	ss 0,0188
ss 0,0872	s 0,0192	ss 0,0481	ss 0,0195
ss 0,0933	m 0,0205		st 0,0213
ss 0,0964	s 0,0239		s 0,0224
ss 0,1031	ss 0,0247		m 0,0242
ss 0,1095	m 0,0269		m 0,0253
ss 0,1166	m 0,0279		m 0,0266
ss 0,1224	s 0,0295		ss 0,0296
ss 0,1264	s 0,0308		ss 0,0305
ss 0,1330	s 0,0332		s 0,0325
ss 0,1512	ss 0,0357		s 0,0351
	s 0,0376		ss 0,0368
	s 0,0387		s 0,0404
	s 0,0412		ss 0,0433
	s 0,0434		ss 0,0473
	s 0,0473		s 0,0499
	ss 0,0509		ss 0,0543
	ss 0,0578		ss 0,0631
	ss 0,0619		

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten von Uranhexachlorid untersucht. Es zeigte sich, daß es äußerst schwierig ist, Reaktionen durchzuführen, ohne daß Uranhexachlorid, welches sich als ein starkes Oxidationsmittel erwies, reduziert wird. Die erhaltenen Verbindungen, in denen Uran in der Oxidationsstufe VI vorlag, zeichneten sich durch äußerste Instabilität aus. In der Regel wurden Verbindungen des fünfwertigen Urans erhalten, nämlich Hexachlorouranate(V) oder Uranpentachlorid. Letzteres fiel in einer triklinen Modifikation an, die kristallographisch untersucht wurde. Ebenso wurde versucht, die Kristallstruktur des durch die Reaktion von UCl_6 mit ClN_3 in CCl_4 erhaltenen $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{UCl}_6$ mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen.

Die Zwischenstufen einiger Reaktionsverläufe konnten mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie aufgeklärt werden. Bei den isolierten Verbindungen wurde eine schwingungsspektroskopische Zuordnung getroffen.

Auf der folgenden Seite werden die Reaktionen des UCl_6 , die in dieser Arbeit aufgeklärt wurden, übersichtlich skizziert.



Zusammenstellung der Reaktionen des Uranhexachlorids

Literaturverzeichnis

- 1) J.J.Katz und E.Rabinowitch
The chemistry of Uranium, Its Binary and Related
Compounds National Nuclear Energy Series, Man -
hattan Projekt Technical Section Divison VIII -
Volume 5, Seite 505 (1951)
- 2) Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.5, Actini-
des, Pergamon Press, Seite 189 (1973)
- 3) R.A.Pennemann, L.B.Asprey und G.Sturgeon
J.Amer.Chem.Soc. 84, 4608 (1962)
- 4) R.A.Pennemann, G.P.Sturgeon und S.B.Asprey
Inorg.chem.3. 126 (1964)
- 5) G.D.Sturgeon, R.A.Pennemann, F.H.Kruse und L.B.
Asprey Inorg.chem. 4. 748 (1965)
- 6) K.W.Bagnall, D.Brown und J.G.H.du Preez
J.chem.Soc. 2603 ff (1964)
- 7) K.Dehnicke
Angew.Chem. 79, 253 ff (1967)
- 8) K.Dehnicke
Chimia 27, 309 ff (1973)
- 9) J.Strähle und K.Dehnicke
Z.anorg.allg.Chemie 338,287 (1965)
- 10) K.Dehnicke und J.Stähle
Z.anorg.allg.Chemie 339, 171 (1965)
- 11) G.S.Smith, Q.Johnson und R.E.Elson
Acta Cryst. (1967) 22,300

- 12) R.E.van Dyke und E.C.Evers
U.S.Pat.2725 279 (1955), C.A. 50, 8150 (1956)
- 13) F.A.Jenkins
U.S.Pat.257 2156 (1951), C.A. 46, 1223 (1952)
- 14) I.M.Carter
U.S.Pat.273 7439 (1956), C.A. 50, 13386 (1956)
- 15) W.H.Zachariasen
Acta Cryst. 1, 285 (1945)
- 16) K.Dehnicke
J.inorg.nuclear.Chem. 27, 809 (1965)
- 17) J.L.Ryan
J.inorg.nucl.Chem, 1971, Vol. 33 pp
- 18) K.W.Bagnall, D.Brown und J.G.H.du Preez
J.chem.Soc. 5217 (1965)
- 19) H.Hecht, G.Jander und H.Schloppmann
Z.anorg.Chem. 254, 255 (1947)
- 20) U.Müller und K.Dehnicke
Angew.Chem. 78,825 (1966)
- 21) J.Strähle
Dissertation, Stuttgart (TH) (1965)
- 22) A.Schmid
Chem.Ber. 99, 2976 (1966)
- 23) L.M.Dennis und H.Isham
J.Amer.chem.Soc., 29, 30 (1907)
- 24) Th.Curtius und J.Rissom
J.prakt.Chem. [2] 58, 263 (1898)

- 25) Th.Curtius
Z.angew.Chem. 24.7. (1911)
- 26) A.Schmid
Z.anorg.allg.Chemie 381, 34 (1971)
- 27) H.Siebert
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der an-
org.Chemie Springer-Verlag (1966)
- 28) J.Selbin, J.D.Ortego und G.Gritzner
Inorg.Chem., 7, 976 (1968)
- 29) J.Gaunt
J.Appl.Chem. (56) 6, 277 ff
- 30) T.L.Brown, W.G.Dugle, jun., und L.G.Kent
J.Amer.chem.Soc. 1970, 92, 3645
- 31) L.A.Woodward und M.J.Ware
Spektrochim.Acta., 24A, 921 (1968)
- 32) R.A.Walton
Chem.Comm. 1385 (1968)
- 33) J.A.Creighton
Chem.Comm. 163 (1969)
- 34) I.C.Evans und G.Y-S Lo
J.Mol.Spectr. 26, 147 (1968)
- 35) I.Shamir und A.Silberstein
Spectroscopy letters, 4, 341, 1971
- 36) R.L.Cook und M.C.L.Gerry
J.Chem.Physics 53 (1970) 2525
- 37) D.E.Milligan und M.E.Jacox
J.Chem.Physics 40 (1964) 2461

- 38) H.H.Eysel und E.Nachbaur
Z.anorg.allgem.Chem. 381, (1971) 71
- 39) H.Leimeister und K.Dehnicke
J.Organometal.Chem. 31.C3 (1971)
- 40) W.T.Tompson und W.H.Fletcher
Spectrochimia Acta., 22 1907 ff (1966)
- 41) K.Dehnicke und D.Seybold
J.organometal.Chem.II, 227 ff (1968)
- 42) H.Müller und K.Dehnicke
J.organometal.Chem. 10, Pl (1967)
- 43) J.Müller
Z.anorg.allgem.Chem. 381, 103 (1971)
- 44) A.F.Shihada und K.Dehnicke
J.organometal.Chem. 24 (1970) 45 ff
- 45) John S.Thayer
Organometal.Chem.Rev. 1 (1966) 157-178
- 46) J.Selbin und J.D.Ortego
Chem.Rev.69. 657 ff (1969)
- 47) U.Müller
Dissertation, TH Stuttgart (1966)
- 48) A.Schmidt
Chem.Ber. 100, 3725 ff (1967)
- 49) U.Müller und H.Bärnighausen
Acta Cryst. (1970) B 26, 1671
- 50) U.Müller
Unveröffentlichtes Spektrum des $[C(N_3)_3]SbCl_6$

- 51) R.Mecke und W.Kutzelnigg
Spektrochim.Acta., 16, 1225 (1960)
- 52) G.Herzberg
Infrared und Raman Spectra, Band II, Seite 126 ff
- 53) S.J.Shearer und G.C.Turrel sowie J.J.Bryant und
R.L.Brooks
J.chem.Physics., 48, 1138 (1968)
- 54) L.Dorn
Dissertation, TH Stuttgart 1964
- 55) J.Stähle
Z.anorg.allgem.Chem. 375, 238 (1970)
- 56) K.Hohne, J.Jander, K.Knuth und D.Schlegel
Z.anorg.allgem.Chem. 386, 316-328 (1971)
- 57) U.Müller und K.Dehnicke
Z.anorg.allgem.Chem. 350, 113 (1967)
- 58) D.T.Cromer und D.Libermann
J.chem.Physics., 53, 1891 (1970)
- 59) D.M.Adams und R.G.Churchill
J.chem.Soc. (A) 1968 2141 ff
- 60) N.N.Greenwood, D.J.Prince und B.P.Stangham
J.Chem.Soc. (A) 1968 1694 ff
- 61) H.Stammreich und Y.Kawano
Spectrochimia Acta. Voll. 24 A, 899 ff
- 62) Landolt - Börnstein
4. Teil

- 63) U.Müller
CADLP. Ein Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten. Marburg 1971
- 64) W.R.Busing und H.A.Levy
Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 180 (1957)
- 65) A.Duisenberg
Algolprogramm zur Absorptionskorrektur. Labor voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht, 1966.
Für die 4 Kreis-Geometrie abgeändert von U.Müller
- 66) W.Fischer
Algol-Version des Programms zu FOURIER-Synthese von Block und Holden (U.S.National Bureau of Standards).
- 67) D.T.Cromer und I.B.Mann
Acta crystallogr. [Copenhagen] A 24, 321 (1968)
- 68) E.Sands und A.Zalkin
Acta cryst (1959) 12, 723
- 69) A.Zalkin und D.E.Sands
Acta cryst (1958) 11, 615
- 70) R.D.Shannon und C.T.Prewitt
Acta cryst (1970) B 26, 1046
- 71) L.v.Azařoff und M.J.Bürger
The powder method in x-ray crystallography
McGraw Hill, New York, 1958, Seite 160
- 72) W.R.Busing, K.O.Martin und H.A.Levy
ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Programm, ORNL-TM-305, Oak Ridge, National Laboratory, Tennessee (1962)

- 73) H.Stout und L.Jensen
X-ray Structure Determination,p.450, McMillan co.,
London 1968
- 74) M.J.Bürger
Vector space, McGraw Hill (19)
- 75) P.T.Joseph
Chem. und Ind. (1970) 363
- 76) W.Kolitsch und K.Dehnicke
Z.Naturforschung 25 B (1970) 1080

L e b e n s l a u f

Am 25.4.1943 wurde ich in Teplitz-Schönau, im damaligen Sudetenland, als Sohn des Dipl.oec.Friedrich Kolitsch und seiner Frau Gertrude, geborene Tschunko, geboren. Am 8.1.1944 fiel mein Vater in Rußland.

Im November 1945 wurden wir, meine Mutter, Großmutter und ich, vertrieben, und fanden in Naensen Krs. Gandersheim Aufnahmen.

1946 wurden wir in die amerikanische Zone nach Botten-dorf Krs. Frankenberg übersiedelt.

1949 wurde ich eingeschult.

1951 übersiedelten wir nach Marburg. Hier besuchte ich bis zur Obersekunda das Gymnasium Philippinum und anschließend die Stiftsschule St.Johann in Amöneburg, die ich mit dem Abitur verließ.

Im Sommersemester 1965 begann ich an der Philipps-Universität Marburg Chemie zu studieren. Am 30.Juni 1970 schloß ich das Studium mit dem Diplom ab.

Von Juli 1970 bis Anfang 1974 fertigte ich am Fachbereich Chemie der Philippsuniversität Marburg vorliegende Arbeit an. Gleichzeitig war ich als wissenschaftlicher Angestellter am Fachbereich tätig.

